This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Harvard Medical School

[redacted]

Purchased

[redacted]

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

TOME XI.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur.
1893.

Harvard Medical School

[redacted]

Purchased

[redacted]

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

10°. Le même mode de numérotage est adopté pour les chaînes latérales reliées à des chaînes fermées.

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3$$

1² *méthopropylbenzène.*

11°. Dans les hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte possédant une seule double liaison, on remplacera la terminaison ane de l'hydrocarbure saturé correspondant par la terminaison ène; s'il y a deux doubles liaisons, on terminera en diène, s'il y en a trois, en triène, etc. (Voir 14 en 15).

$$CH_2 = CH_2 \qquad CH_2 = C = CH_2$$

éthène. *propadiène.*

12°. Les noms des hydrocarbures à triple liaison se termineront pareillement en ine, diine et triine (ex. éthine pour acétylène, propine pour allyène, hexadiine pour dipropargyle). (Voir 14 en 15).

13°. S'il y a simultanément des doubles et triples liaisons, on emploiera les désinences énine, diénine etc.

14°. Les hydrocarbures non saturés seront numérotés comme les hydrocarbures saturés correspondants. Dans le cas d'ambiguïté ou d'absence de chaîne latérale, on placera le n°. 1 au carbone terminal le plus rapproché de la liaison de l'ordre le plus élevé.

$$\overset{(1)}{CH_3} - \overset{(2)}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}} - \overset{(3)}{CH_2} - \overset{(4)}{CH} = \overset{(5)}{CH_2} \qquad \overset{(5)}{CH_3} - \overset{(4)}{CH_2} - \overset{(3)}{CH_2} - \overset{(2)}{CH} = \overset{(1)}{CH_2}$$

$$\overset{(1)}{CH} \equiv \overset{(2)}{C} - \overset{(3)}{CH_2} - \overset{(4)}{CH} = \overset{(5)}{CH_2}$$

15°. Si cela est nécessaire, la place de la double ou triple liaison sera indiquée par le numéro du premier atome de carbone sur lequel elle s'appuie

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \qquad CH_3 - CH = CH - CH_3$$

butène 1. *butène* 2.

16°. Les hydrocarbures saturés à chaîne fermée, prendront les noms des hydrocarbures saturés correspondants de la série grasse précédés du préfixe cyclo (ex. cyclohexane pour hexaméthylène). En général, ils seront des cyclanes.

17°. Le numérotage des hydrocarbures est conservé pour tous leurs produits de substitution.

$CH_2Cl - CH_2Cl$ — 1-2 *dichloréthane.*

$CH_3 - CHCl_2$ — 1 *dichloréthane.*

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2Br$

1 *bromopentane.*

$CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2 - CH_2Br$ — 2-*méthyle*-5-*bromopentane.*

$CH_3 - CH_2 - C(CH_3)Br - CH_2 - CH_3$ — 3-*méthyle*-3-*bromopentane.*

$CH_3 - CH_2 - CH(CH_2Br) - CH_2 - CH_3$

3-*méthyle*-3¹-*bromopentane.*

II. Fonctions.

18°. On donnera aux alcools et phénols le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, suivi du suffixe ol (ex. méthanol, penténol, etc.).

19°. Quand on a affaire à des alcools ou à des phénols polyatomiques, on intercalera, entre le nom de l'hydrocarbure fondamental et le suffixe ol, une des particules di, tri, tétra, etc., indiquant l'atomicité (ex. propane-triol pour glycérine, hexane-hexol pour mannite).

20°. Le nom de mercaptan est abandonné, et cette fonction sera désignée par le suffixe thiol (ex. éthane-thiol).

21°. Le Congrès donne son adhésion à la proposition suivante sans émettre de vote définitif à ce sujet:

Les éthers-oxydes seront désignés par les noms des hydro-

carbures qui les composent, reliés par la particule -oxy- (ex. éthane-oxy-éthane pour l'éther ordinaire, pentane-oxy-éthane pour l'oxyde d'éthyle et d'amyle, benzène-oxy-méthane pour l'anisol).

Il est convenu que le nom de l'hydrocarbure le plus compliqué sera toujours énoncé le premier.

22°. Les sulfures seront désignés de même par la syllabe -thio, les disulfures par -dithio, les sulfones par -sulfone.

$C_6H_5 - S - C_2H_5$ *benzène-thio-éthane.*

$C_6H_5 - S - S - C_6H_5$ *benzène-dithio-benzène.*

$C_6H_5 - SO_2 - C_6H_5$ *benzène-sulfone-benzène.*

23°. Les aldéhydes seront caractérisées par le suffixe -al, ajouté au nom de l'hydrocarbure dont elles dérivent; les aldéhydes sulfurées par le suffixe -thial.

H_2CO *méthanal.*

$CH_3 . CHS$ *éthane-thial.*

24°. Les cétones recevront la désinence -one. Les dicétones, tricétones, thiocétones seront désignées par les suffixes -dione, -trione, -thione.

$CH_3-CO-CH_3$ *propanone.*

$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ *pentanone* 2.

$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ *pentanone* 3.

$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ *pentanone* 2. 4.

25°. La nomenclature actuelle des quinones est conservée.

26°. Le nom des acides monobasiques de la série grasse est tiré de celui de l'hydrocarbure correspondant suivi du suffixe oïque.

On désignera de même les acides polybasiques par les terminaisons dioïque, trioïque, tétroïque, etc.

$CH_3 - CO_2H$ *acide éthanoïque.*

$CO_2H - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ *acide butane-dioïque.*

27°. Dans les acides de la série grasse, le carboxyle sera considéré comme faisant partie intégrante du squelette de carbone.

28°. Les acides dans lesquels un ou deux atomes de soufre remplacent autant d'atomes d'oxygène du carboxyle seront désignés comme suit: le soufre simplement lié à un atome de carbone sera désigné par thiol; si la liaison est double, on emploiera la particule thione.

$CH_3 . CO . SH$ — *acide éthane-thiolique.*

$CH_3 . CS . OH$ — *acide éthane-thionique.*

$CH_3 . CS . SH$ — *acide éthane-thione-thiolique.*

29°. Dans les acides monobasiques dont le squelette de carbone correspond à une chaîne normale ou symétrique, le carbone du carboxyle porte le n°. 1. Dans les autres cas, on conserve le numérotage de l'hydrocarbure correspondant.

$$\overset{(4)}{CH_3} - \overset{(3)}{CH_2} - \overset{(2)}{CH_2} - \overset{(1)}{CO_2H} \qquad \overset{(1)}{CH_2} = \overset{(2)}{CH} - \overset{(3)}{CH_2} - \overset{(4)}{CO_2H}$$

$$\overset{(1)}{CH_3} - \overset{(2)}{CH} - \overset{(3)}{CH_2} - \overset{(4)}{CO_2H}$$
$$\quad\;\; |$$
$$\quad\;\; \underset{(2')}{CH_3}$$

30°. On conserve les conventions actuelles pour les sels et les éthers composés.

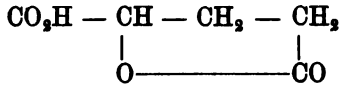
31°. Les anhydrides d'acides conserveront leur mode actuel de désignation d'après les noms des acides correspondants (ex. anhydride éthanoïque).

32°. Les lactones seront désignées par le suffixe olide. La position occupée, dans la chaîne principale, par l'oxygène alcoolique, par rapport au carbonyle, pourra être exprimée par les lettres grecques α, β, γ, δ, à côté du numérotage habituel:

$$\begin{array}{ccccc} & O & \text{———} & CO \\ & | & & | \\ CH_3 - & CH & - CH_2 - & CH_2 \end{array}$$

pentanolide 1.4 *ou* γ *pentanolide* 1.4.

Les acides lactoniques dérivant d'acides bibasiques seront nommés comme les lactones dont ils dérivent, en ajoutant le suffixe oïque:



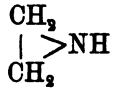
acide pentanolidoïque 1.4.

33°. Amines: pas de changement pour les ammoniaques composées (éthylamine, éthylméthylamine, éthène-diamine). Lorsque le groupe NH_2 sera considéré comme groupe substituant, il sera exprimé par le préfixe amino-:

$$NH_2 - CH_2 - CO_2H$$

acide amino-éthanoïque.

Les corps où le groupe bivalent NH ferme une chaîne composée de radicaux positifs, seront appelés imines:



éthène-imine.

On propose en outre de nommer le groupe NH_2 amigène et le groupe NH imigène.

34°. La nomenclature en usage pour les phosphines, arsines, stibines, sulfines, est conservée.

35°. Les composés dérivant de l'hydroxylamine par remplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle, seront désignés par le suffixe -hydroxylamine.

$$C_2H_5 - O - NH_2$$

éthylhydroxylamine.

Les oximes seront dénommées en ajoutant le suffixe -oxime au nom de l'hydrocarbure correspondant.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH=NOH$ *butanoxime* 1.

$CH_3-CH_2-C(NOH)-CH_3$ *butanoxime* 2.

36°. Les noms d'amides, imides, amidoximes,

sont conservés. Ils seront seulement tirés du nom de l'hydrocarbure et non plus de celui de l'acide.

$CH_3 - CO - NH_2$ — *éthane-amide.*

$NH_2CO - CONH_2$ — *éthane-diamide.*

$NH_2 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - NH_2$

butane-diamide.

$NH_2 - CO - CH_2 - CH_2 - CO_2H$

acide butane-amidoïque.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \qquad\quad >NH \\ CH_2 - CO \end{array}$$

butane-imide.

$$CH_3 - C\begin{cases} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{cases}$$

éthane-amidoxime.

37°. Le terme générique urée est conservé; on l'emploiera comme suffixe pour les dérivés alcooliques de l'urée tandis que les dérivés par substitution acide seront des uréides (éthylurée, éthanoyluréide).

Les corps dérivant de deux molécules d'urée seront désignés par les suffixes diurée, diuréide. Les uréides acides prendront le nom d'acides uréiques. On rejettera les désinences uramique et urique.

38°. Amidines: ce suffixe est conservé.

$CH_3 . C . NH . NH_2$

éthanamidine.

Pour les dérivés, le nom sera dédoublé, et l'on fera précéder du nom du groupe substituant, soit amino, soit amidine, suivant le cas.

$CH_3 . C(NC_2H_5) . NH_2$

éthanaminoéthylimidine.

$CH_3 . C(NH) . NHC_2H_5$

éthanéthylamino-imidine.

39°. Le terme générique guanidine est conservé, mais différentes guanidines seront nommées comme dérivés substitués de la diamidocarbo-imidine.

40°. Bétaïnes: suffixe taïne.

$$\begin{array}{ccc} N(CH_3)_3 & - & O \\ | & & | \\ CH_2 & ——— & CO \end{array}$$

éthanoyltriméthyltaïne.

41°. Nitriles. Pour les dérivés de la série grasse où le groupe CN fait partie de la chaîne principale, on fera suivre le nom de l'hydrocarbure du suffixe -nitrile.

$$CH_3 . CN$$

éthane-nitrile.

La question est laissée en suspens pour le cas où ce groupe fait partie d'une chaîne latérale.

Dans la série aromatique, on adopte le préfixe cyano-.

$$C_6H_5 — CN$$

cyano-benzène.

42°. Carbylamines; la nomenclature actuelle est conservée.

43°. Ethers isocyaniques: suffixe carbonimide. Ex. Ethylcarbonimide désignera $CO = N — C_2H_5$; on dira de même éthylthionecarbonimide pour le dérivé sulfuré correspondant.

44°. Cyanates: ce nom est conservé aux vrais éthers qui, par saponification, donnent de l'acide cyanique ou ses produits d'hydratation. On remplacera le nom de sulfocyanate par celui de thiocyanata.

45°. Dérivés nitrés: rien à changer à la nomenclature actuelle.

46°. Dérivés azoïques: les dénominations azo et diazo sont conservées, mais le mode d'énonciation de ces composés est modifié comme suit:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl$$

chlorure de diazobenzène.

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_5$$

benzène-azo-benzène.

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5.$$

benzène-azo-benzène-azo-benzène.

47°. Les hydrazines symétriques sont considérées comme dérivés hydrazoïques et dénommées comme tels. Les hydrazines asymétriques sont désignées par les noms des radicaux qu'elles renferment, suivis de suffixe -hydrazine.

$C_6H_5 — NH — NH — CH_3$
benzène-hydrazo-méthane.

$C_6H_5 — N(CH_3) — NH_2$
phénylméthylhydrazine.

$CH_3 — C_6H_4 — NH — NH_2$
méthophénylhydrazine.

48°. Le nom des hydrazones est formé en remplaçant la terminaison -al ou -one des aldéhydes et des cétones par le suffixe -hydrazone.

$CH_3—CH_2—CH=N—NH—C_6H_5$
propanhydrazone 1.

$CH_3—C(CH_3)=N—NH—C_6H_5$
propanhydrazone 2.

Le terme d'osazone est remplacé par celui de dihydrazone.

49°. Une discussion plus approfondie sur la nomenclature des composés à fonctions complexes est ajournée, et l'étude de cette question est renvoyée à la Commission internationale, pour qu'elle prépare sur ce point un projet qui sera présenté à un prochain Congrès; la Commission cherchera à concilier les exigences de la nomenclature parlée avec celle d'une terminologie applicable aux dictionnaires.

III. Radicaux.

50°. Les noms des radicaux monovalents dérivant des hydrocarbures par élimination d'un atome d'hydrogène sont terminés en -yle. Cette désinence remplace la terminaison -ane pour les radicaux des hydrocarbures saturés; elle est

ajoutée au nom complet de l'hydrocarbure lorsque celui-ci n'est pas saturé.

$CH_3 - CH_2 -$ *éthyle.* $CH_2 = CH -$ *éthényle.* $CH \equiv C -$ *éthinyle.*

51°. Les radicaux à fonction alcoolique, c'est-à-dire ceux qui dérivent des alcools par enlèvement d'un atome d'hydrogène uni directement au carbone, sont nommés en ajoutant -ol au radical de l'hydrocarbure correspondant.

$- CH_2 - CH_2OH$ *éthylol.* $- CH = CHOH$ *éthénylol.*

52°. Les radicaux des aldéhydes sont nommés comme ceux des alcools remplaçant -ol par -al.

$- CH_2 - COH$ *éthylal.*

53°. Les radicaux des acides qui ont conservé la fonction acide, c'est-à-dire qui dérivent de l'acide correspondant par élimination d'un atome d'hydrogène lié au carbone, sont dénommés de même en remplaçant -ol par -oïque.

$- CH_2 - COOH$ *éthyloïque.*

Ceux, au contraire, qui dérivent de l'acide par enlèvement de l'oxhydryle carboxylique, sont dénommés en transformant la terminaison -oïque de l'acide par -oyle,

$CH_3 - CO -$ *éthanoyle.*

54°. Lorsque deux radicaux sont unis au même atome, le plus compliqué est énoncé le premier (phényléthylhydrazine, pentylméthylamine).

IV. Série aromatique.

55°. Dans les dérivés aromatiques, et dans les corps renfermant une chaîne fermée, toutes les chaînes latérales seront considérées comme des groupes substituants.

$C_6H_5 — CHO$ *benzène-méthylal*

$C_6H_5 — CH_2 — CH_2OH$ *benzène-éthylol.*

$C_6H_5 — CO_2H$
acide benzène-carbonique (ou -carboxylique).

$C_5H_3N(CO_2H)_2$
acide pyridine-dicarbonique (ou -dicarboxylique).

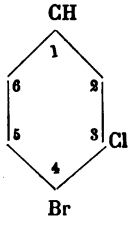
(les exigences de la langue décideront du choix entre ces deux dernières expressions).

56°. Les atomes de carbone du noyau benzénique, et les chaînes latérales qui s'y rattachent, sont numérotés de 1 à 6.

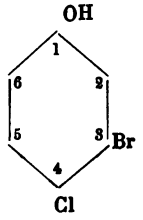
57°. Dans un dérivé polysubstitué du benzène, on attribuera l'indice 1 au groupe substituant dans lequel l'atome lié directement au noyau a le poids atomique le moins élevé.

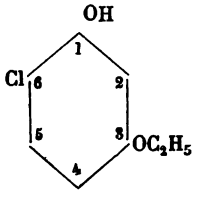
Ainsi, par exemple, dans un phénol chlorobromé, la place 1 appartient à l'hydroxyle; au contraire, dans un phénol chloronitré, elle appartient au groupe NO_2.

58°. La place 1 étant ainsi fixée, on énoncera successivement les indices des groupes en suivant l'ordre des poids croissants des atomes directement liés au noyau, p. e. le phénol chlorobromé



s'écrira 1. 3. 4. et son iso-

mère 

1. 4. 3. En cas d'identité de deux atomes liés au noyau, on considérera les autres atomes du groupe en les classant suivant l'ordre des poids atomiques. Le composé 

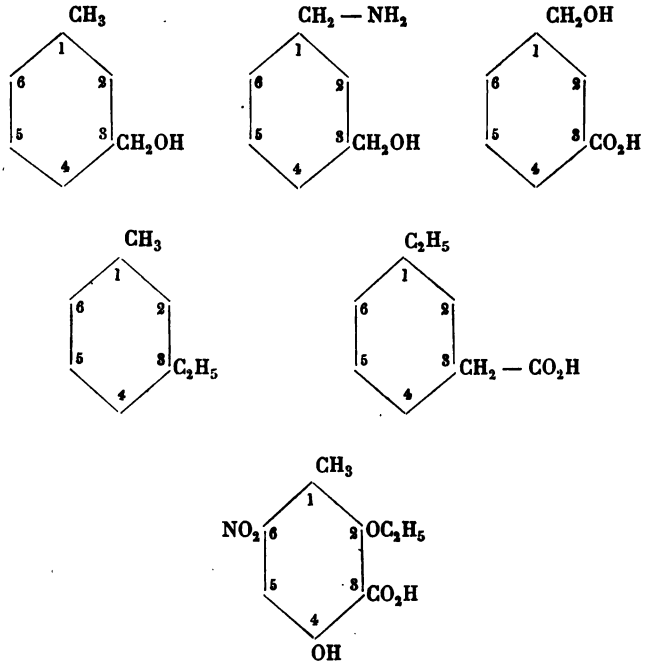
s'écrira 1. 3. 6.

Dans le cas où il existe plusieurs chaînes latérales, on placera en première ligne celles qui ne renferment qu'un seul atome de carbone. Pour classer ces chaînes entre elles, on considérera si elles dérivent du groupe CH_3 par remplacement de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, et dans chacune de ces catégories, la modification qui entraînera le moindre accroissement du poids moléculaire passera la première; les chaînes à plusieurs atomes de carbone seront classées entre elles d'une manière analogue [1]).

---

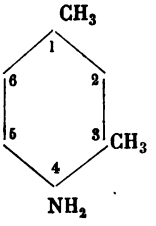
1) Ce qui conduit aux tableaux suivants.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
CH_3	$CH{=}NH$	$C{\equiv}N$	CH_2-CH_3	$CH_2-CH{=}NH$	$CH_2-C{\equiv}N$
CH_2-NH_2	CHO	$COOH$	$CH_2-CH_2-NH_2$	$C-CH_3$ ‖ NH	
CH_2-OH	$CHCl_2$	CCl_3			
CH_2Fl	$CHBr_2$	CBr_3			
CH_2Cl	CHJ_2	CJ_3	CH_2-CH_2OH	CH_2-CHO	CH_2-COOH
CH_2Br			$CHOH-CH_3$	$CO-CH_3$	
CH_2J				$C-CH_3$ ‖ NOH	
			CH_2-CH_2Cl	CH_2-CHCl_2	CH_2-CCl_3
			$CHCl-CH_3$	CCl_2-CH_3	



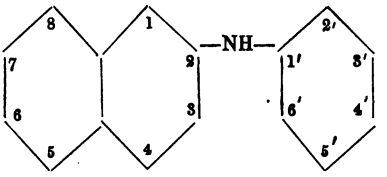
acide méthyle-oxy-éthoxy-nitro-benzène-carbonique 1. 3. 6. 4. 2.

59°. Quand le même groupe substituant se répétera plusieurs fois, on adoptera, pour lui attribuer l'indice 1, celui qui donnera au groupe d'espèce différente énoncé ensuite l'indice le moins élevé.



aminodiméthylbenzène 1. 3. 4.

60°. Lorsque deux noyaux benzéniques seront liés directement ou indirectement, les indices du noyau énoncé le dernier seront accentués.



naphtylphénylamine 2, 1'.

61°. La discussion sur la nomenclature des corps renfermant des chaînes fermées non saturées est ajournée jusqu'au moment où la publication des idées de M. Armstrong sur ce sujet aura permis à la Commission de les comparer avec les propositions de M. Bouveault.

62°. Le Congrès invite les rédacteurs des grands journaux chimiques à s'entendre sur l'application des principes qu'il a adoptés.

Ainsi qu'on l'aura vu dans ce qui précède, l'oeuvre accomplie par le Congrès est loin d'être complète, beaucoup de questions d'un haut intérêt on été laissées entièrement de côte pour le moment, d'autres n'ont été discutées que très superficiellement. Sans doute quelques unes des résolutions prises rencontreront des difficultés d'application; plusieurs d'entr'elles devront être modifiées ou remplacées par d'autres, mais il y en a aussi qui resteront et qui formeront pour longtemps une base solide pour une nomenclature rationnelle. Tantôt on a sacrifié un peu la logique, pour ne pas trop changer, tantôt il fallait transiger avec les principes admis parce qu'on ne voyait pas encore (ou plus) assez clair les conséquences; mais tout cela ne diminue nullement l'importance du résultat général acquis. Espérons et c'est dans ce but que nous publions les résolutions du Congrès,

que tous les chimistes s'y intéresseront, qu'ils tâcheront d'appliquer les règles adoptées, et surtout qu'ils feront connaître à l'un des membres de la Commission internationale les difficultés qu'ils rencontreront dans l'application, afin qu'un prochaîn Congrès international puisse apporter les modifications nécessaires.

L'hydroxylamine. I.

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUIJN.

Il y a plusieurs mois j'ai fait connaître par une communication provisoire [1]) la préparation et quelques propriétés de l'hydroxylamine libre, inconnue jusqu'ici. Dans le temps écoulé depuis j'ai poursuivi l'étude de ce corps intéressant et suivi ses propriétés de plus près. Avant de communiquer les résultats obtenus il me semble à propos de donner une description plus détaillée du mode de préparation, tel que je l'ai exécuté dans le but d'obtenir des quantités un peu notables de cette substance.

Dans quelques ballons d'une capacité d'environ 4 à 5 L. l'on dissout, en chauffant légèrement, dans chacun d'eux 400 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine sec [2]) dans ± 1,6 L. d'alcool méthylique absolu, exempt d'acétone (provenant de la fabrique de Kahlbaum). Dans la solution encore tiède l'on verse la quantité équivalente d'une solution de méthylate de sodium [3]), tout en remuant constamment. Le chlorure de

---

1) Ce Rec. X, 100.

2) L'on peut se servir du sel dit technique, préalablement séché; la présence de quelques pourcents de chlorhydrate d'ammonium ne géne pas.

3) J'ai fait emploi de solutions contenant 0,1 à 0,125 gr. de sodium par c.c.m. L'action du sodium sur l'alcool méthylique étant d'abord très-violente, il faut refroidir le ballon, muni d'un réfrigérant ascendant; quand une partie notable du sodium s'est dissoute, il faut chauffer au contraire au bain-marie. (Voir la note, ce Rec. X, 103).

sodium formé se dépose en majeure partie, la température s'élève et peut atteindre le point d'ebullition de l'alcool. On fait refroidir un peu les ballons, puis l'on se convainc que le chlorhydrate d'hydroxylamine est un peu en excès en faisant évaporer quelques gouttes de la solution et en chauffant le résidu. Si celui-ci, repris par de l'eau, présente une réaction alcaline l'on ajoute une solution du sel dans l'alcool méthylique jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu. Cela fait, l'on filtre, après refroidissement complet, par de grands filtres pliés qui sont lavés ensuite à quelques reprises avec de l'alcool méthylique bouillant; puis, comme le chlorure de sodium volumineux retient encore beaucoup d'alcool, ceux-ci sont exprimés dans une presse à filtre. La solution méthylalcoolique de l'hydroxylamine libre, qui contient encore du chlorure de sodium, est distillée alors à une pression de 100 m.m. environ, en faisant usage d'un ballon à fond rond un peu épais, chauffé au bain-marie et muni d'un entonnoir à robinet par lequel on introduit de temps en temps la solution dans le ballon. Si l'on prend soin de bien refroidir les vapeurs on peut distiller très-rapidement dans un appareil tout à fait fermé et à une pression un peu plus basse encore. Plus la pression est basse plus la quantité d'hydroxylamine qui passe avec les vapeurs alcooliques est petite [1]). Le récipient de l'appareil était séparé du réfrigérant par un robinet, et muni de plusieurs autres robinets, de sorte qu'on pût tirer l'alcool distillé et fermer aussi la communication avec la trompe, la pression basse une fois atteinte. Une perte d'alcool méthylique, qui à la pression réduite est aspiré toujours dans la trompe en forme de vapeurs, est ainsi évitée autant que possible. Cependant il faut faire communiquer de temps en temps l'appareil avec la trompe parce que l'hydroxylamine se décompose un peu et fait naître de l'azote, qui élève lentement la pression. L'alcool méthylique étant ainsi séparé en majeure partie (la solution

1) Ce Rec. X, 105.

obtenue de 1.2 Kg. de chlorhydrate d'hydroxylamine réduite à $^3/_4$ à 1 L. environ), l'on distille à flamme nue à une pression de ± 40 m.m. Il faut employer des ballons à fractionner, menus d'un tube abducteur attaché au col aussi bas que possible et courbé un peu par en haut [1]; de même le rendement est augmenté si l'on distille par portions et non en une seule opération des quantités un peu notables d'une solution concentrée, de sorte que l'hydroxylamine soit chauffée aussi peu que possible. Car la décomposition continuelle de l'hydroxylamine, favorisée surtout par la présence de sels, est plus grande à mesure que la température est plus élevée et que l'échauffement dure plus longtemps; de même cette décomposition est la cause de la formation d'une quantité d'eau assez considérable. Pac conséquent l'alcool méthylique une fois chassé, il faut distiller une solution aqueuse concentrée [2]. Au fur et à mesure que la concentration augmente le liquide mousse de plus en plus; pour diminuer cet inconvénient autant que possible, l'on peut ajouter un peu de paraffine à point de fusion bas, ou un peu de vaseline pure; aussi est il nécessaire de ne remplir tout au plus que la moitié ou un tiers du volume du ballon. Tandis que le thermomètre va toujours montant, des solutions d'hydroxylamine de plus en plus concentrées passent. Au début l'on peut faire emploi d'un des appareils destinés à la distillation fractionnée dans le vide pour recueillir les portions différentes [3]; ils n'en est plus de même cependant dès le moment que l'hydroxylamine solide com-

---

1) Ballons d'après M. Emery.

2) L'on voit donc que la supposition émise au début de mes expériences (l. c. p. 101), à savoir que la présence de l'eau était la cause de la non-réussite des efforts antérieurs pour isoler l'hydroxylamine, n'est pas exacte.

3) L'appareil de M. Konowaloff (modifié un peu par M. Brühl) ne convient pas si bien, parce que les fractions assez volatiles restent exposées à l'influence de la pression très-réduite pendant toute la durée de la distillation, ce qui entraîne une perte continuelle.

mence à passer. Je me suis servi alors de petits ballons à fractionner à col long dont le tube abducteur, fixé à la trompe, est placé aussi bas que possible, et qui furent refroidis par de l'eau glacée. Afin que le tube du réfrigérant en verre ne se bouchât, l'eau y fut maintenue un peu tiède. Cette façon d'opérer présente l'inconvénient qu'il faut arrêter la distillation chaque fois que le récipient doit-être changé; elle possède l'avantage qu'on peut très bien refroidir le récipient ce qui n'est pas le cas avec les appareils à distillation fractionnée. Il faut prendre soin cependant de refroidir le ballon à distiller avant de faire entrer l'air ou bien de changer très-promptement le récipient de sorte que l'hydroxylamine un peu chaude (60° à 70° selon la pression) ne soit abandonnée longtemps à elle-même sous la pression de l'atmosphère. Car autrement l'hydroxylamine commence à s'échauffer et à se décomposer spontanément avec dégagement de gaz et finit par faire explosion violemment (voir p. 27). Il faut mener la distillation aussi vite que possible, parce que l'hydroxylamine se décompose continuellement un peu. Evidemment la chaleur d'évaporation latente de ce corps est notable, vu la flamme assez forte qu'il faut appliquer pour le faire distiller à la température relativement basse d'environ 60°. On peut, s'il y a lieu, purifier encore l'hydroxylamine solide de la façon bien connue, à savoir en la faisant fondre partiellement et à plusieurs reprises et en décantant la partie fondue; la distillation fractionnée n'a été effectuée par moi que deux fois. J'ai obtenu ainsi de 1.2 Kg. de chlorhydrate d'hydroxylamine, outre plusieurs solutions de concentration différente, environ 100 gr. d'hydroxylamine pure.

Après la publication de ma note provisoire, et après la préparation de la quantité plus notable d'hydroxylamine dont je viens de parler, M. Crismer a fait connaître une méthode de formation intéressante de l'hydroxylamine libre [1]). L'on doit à ce chimiste la découverte de la combinaison

1) Bull. (3) VI, 793 (1891).

double $ZnCl_2 . 2 AzH_3OH$ dans laquelle l'hydroxylamine joue le rôle de l'eau de cristallisation [1]). En traitant ce corps soit par l'aniline, soit par l'ammoniaque, l'hydroxylamine est remplacée par ces bases et mise en liberté. L'aniline a été ajoutée directement; à la distillation à pression reduite l'hydroxylamine passe avec l'aniline en excès; en lavant par de l'éther ce dernier corps est chassé. En appliquant l'ammoniaque M. Crismer a versé d'abord de l'éther sec sur le sel double; le courant de gaz décompose ce dernier corps, l'hydroxylamine se dissout dans l'éther, on décante et distille l'éther et l'hydroxylamine libre reste dans le ballon. Je me propose d'essayer encore si la méthode de M. Crismer, modifiée ou non, présente quelque avantage, comparée à la mienne et exécutée sur une échelle un peu plus grande que ne l'a fait M. Crismer lui-même. Je veux remarquer cependant que la solubilité de l'hydroxylamine dans l'éther est très-petite, fait sur lequel M. Crismer appelle aussi l'attention; d'après ma détermination elle n'est que de 1 °/₀ environ (voir p. 28). Donc ce serait un grand avantage qu'on pût remplacer l'éther par un liquide qui dissolve mieux l'hydroxylamine tout en laissant intact le chlorure de zinc ammoniacal. Cependant je n'en ai pas trouvé [2]).

L'hydroxylamine solide cristallise en forme de lamelles ou d'aiguilles dures [3]); elle est inodore, son point de fusion

---

1) Bull. (3) III, 114 (1890).

2) M. Crismer, conduit à sa méthode de préparation de l'hydroxylamine libre par sa découverte du sel double $ZnCl_2 . 2 AzH_2OH$, en reconnaissant ma priorité, m'a communiqué qu'il ne va pas s'occuper de l'étude de cette substance.

Il y a un an environ j'ai commencé mes efforts pour isoler l'hydroxylamine pure; j'ai obtenu cette substance pour la première fois le 1 Juillet 1891. Ma note provisoire, présentée à la redaction le 1 août, n'a été publiée, à cause des vacances, que la mi-octobre. La note de M. Crismer a été lue dans la séance de la Soc. Chim. de Paris du 13 novembre. Voir aussi la communication de M. Franchimont dans la Séance de l'Acad. R. d. Sc. à. Amsterdam, le 26 sept. 1891.

3) En la faisant cristalliser lentement l'on obtient des aiguilles, souvent très-longues, ou des tablettes; en ajoutant à la substance en surfusion un

est de 33°,05. Une portion de ± 30 gr. d'hydroxylamine à point de fusion de 32°,6 fut partagée successivement en cinq fractions par fusion et solidification alternatives. Les trois dernières fractions possédaient le même point de fusion de 33°,05. Le thermomètre, qui permit d'évaluer a $^1/_{20}$ d'un degré, était plongé dans la substance en solidification. Elle reste facilement en surfusion; sous forme de gouttes, même jusqu'à 0° [1]). Son point d'ébullition est de 58° à 22 m.m. [2]). Il n'est pas possible de déterminer le point d'bullition à des pressions un peu élevées, parce que à une température de 90° à 100° l'hydroxylamine se décompose déjà abondamment; elle détone à une température un peu plus élevée. On peut évaluer cependant à environ 150° à 160° le point d'ébullition hypothétique à la pression de l'atmosphère [3]). Le poids spécifique de l'hydroxylamine est assez élevé. En appliquant la méthode à suspension et en faisant emploi comme liquide équidense d'un mélange de chloroforme et de benzine (tous les deux bien séchés par distillation avec du sodium) j'ai trouvé 1,35; cependant, comme l'hydroxylamine est hygroscopique, il n'est pas possible de trier des particules. cristallines transparentes au moyen du microscope, comme l'a indiqué M. Retgers lors de ses travaux sur l'isomorphisme [4]). Donc il est possible que le poids spécifique soit encore un peu plus élevé, toutefois les petits

---

fragment d'un cristal, l'hydroxylamine se prend en forme de lamelles très-minces.

Il sera assez difficile de faire l'étude cristallographique complète de ce corps à cause de son hygroscopicité, sa volatilité et son point de fusion assez bas. M. Molengraaff, professeur à l'université d'Amsterdam, m'a communiqué que d'après l'étude optique l'hydroxylamine doit être rhombique, tetra- ou hexagonale.

1) M. M. Berthelot et Matignon ont trouvé pour la chaleur de fusion moléculaire de l'hydroxylamine, comme nombre provisoire, à 12° — 3.8 Cal. (C. R. **113**. 673).

2) Le point d'ebullition correspondant pour l'eau est de 24°.

3) Voir e. a. les tableaux donnés par M. Anschütz dan „Die Destillation unter vermindertem Druck". Bonn, 1887.

4) Z. f. physik. Ch. III, 289, 497 e. s.

fragments le plus lourds qui restaient en suspension dans le mélange d'un poids spécifique de 1,35, examinés par la loupe, présentaient un aspect tout à fait limpide. L'hydroxylamine fondue est moins dense, j'ai réussi à déterminer le poids spécifique du corps, resté en surfusion jusqu'à 18°, au moyen d'une balance de Westphal; j'ai trouvé 1,235. L'emploi d'un picnomètre présente quelques difficultés; je n'ai pas réussi d'éloigner complètement les bulles de gaz très-petites qui se fixent aux parois du verre quand on transvase l'hydroxylamine fondue dans le picnomètre; j'ai trouvé ainsi 1,22 nombre évidemment trop bas. M. Eykman qui s'est occupé de l'étude optique de cette substance (voir plus bas) a trouvé le nombre 1,227 à 14° en employant un picnomètre; dans sa détermination des bulles de gaz, quoique excessivement petites, étaient aussi présentes. Comme pour les deux méthodes la présence de bulles de gaz agit en sens inverse il me paraît que pour une température de 15° le vrai poids spécifique soit un peu plus élevé que 1.23 [1]).

M. Eykman a eu l'obligeance de déterminer l'index de réfraction de l'hydroxylamine libre; voici le résultat qu'il a obtenu:

40°	14°
$n_\alpha = 1{,}43359$	$n_\alpha = 1{,}44123$
$n_\beta = 1{,}44229$	$n_\beta = 1{,}45025$
$n_A = 1{,}42298$	$n_A = 1{,}43025$
$d^{40°}/_{4°} = 1{,}204$	$d^{14°}/_{4°} = 1{,}227$
$(A - 1)\,Mv = 11{,}59$	$(A - 1)\,Mv = 11{,}57$
$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}\,Mv = 6{,}98$	$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}\,Mv = 6{,}95$ [2]).

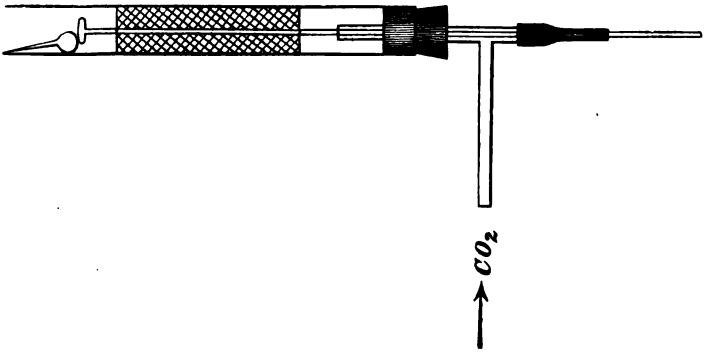
1) Je vais tâcher de contrôler encore ce nombre en déterminant les poids spécifiques de plusieurs solutions de concentration différente (au cas où l'hydroxylamine fondue se mélange à l'eau sans contraction ou dilatation).

2) M. B. Bach, (Z. f. physik. Ch. IX, 260) a trouvé pour les solutions
de 57 % (p. sp. 1.1323), n = 1.40039
de 27 % (p. sp. 1.0587), n = 1.36131,
la réfraction atomique étant par conséquent 4.1 à 4.2. Ces nombres sont plus bas que ceux de M. Eykman pour la substance pure. M. Bach a éprouvé aussi l'inconvénient de la formation de petites bulles de gaz.

On peut doser l'hydroxylamine par voie volumétrique en faisant emploi du méthylorangé comme indicateur; le tournesol n'est pas praticable, ce qui n'est pas surprenant, quand on se rappelle que l'hydroxylamine est une base moins forte encore que l'ammoniaque [1]). L'analyse élémentaire a été effectuée d'après la méthode de Dumas, dans un courant d'acide carbonique sec, de sorte qu'on pouvait déterminer en même temps la quantité d'eau formée en plaçant au bout du tube un tube pesé à chlorure de calcium. Il faut que l'analyse soit exécutée lentement et qu'on fasse évaporer la substance par le courant d'acide carbonique très-peu chauffé, en évitant un échauffement direct, même très faible, de l'hydroxylamine. Au cas contraire la substance se décompose spontanément en faisant explosion ou avec production d'une flamme, de sorte que les bouchons du tube sont écartés [2]). Voici le résultat:

1) Berthelot. Sur le force des matières explosives 2e Ed. I. 366. e. s. C. R. 110. 830.

2) Il va sans dire que dans le cas où l'on voudrait doser volumétriquement d'après Dumas la teneur en azote d'un corps volatil, il est nécessaire de laisser fermé le petit tube qui contient la matière pesée, jusqu'à ce que tout l'air ait été chassé par l'acide carbonique. Donc il faut qu'on puisse briser le petit tube enfermé dans le tube à combustion. Comme je vois que M. Curtius (Ber. 24, 3348) a indiqué cette difficulté dans un cas tout à



fait analogue à celui de l'hydroxylamine, savoir dans l'analyse du diammonium-monazide $Az_2H_4 . Az_3H_1$ et qu'il n'a pas dosé volumétriquement la teneur en azote de cette substance, à cause de sa volatilité, je veux indi-

0.2616 gr. ont donné 99.3 c.c.m. d'azote [à 16° et 742 m.m. (19°)] et 0.235 gr. d'eau.

	Calculé pour AzH_3O	Trouvé
Az	42.4 %	43.1
H	9.—	10.—

J'ai déterminé le poids moléculaire de l'hydroxylamine par la méthode de Raoult. Je me suis servi de deux solutions de concentration différente, préparées en partant d'une solution distillée d'environ 50 %, et dont j'ai pris environ 50 c.c.m. pour chaque détermination. La teneur exacte en hydroxylamine a été dosée par titrage.

I.	4.8342 gr. = 40.8 c.cm. d'un H_2SO_4 au $^1/_{10}$ n. = 2.784 %		2.795 %
	4.3956 „ = 37.4 „ „ „ „ „ „ = 2.810 „		donc p = 2.88.
II.	4.710 „ = 68.7 „ „ „ „ „ „ = 4.82 „		4.82 %
	4.861 „ = 71.0 „ „ „ „ „ „ = 4.82 „		donc p = 5.06.

Le point de congélation de l'eau était de — 0°.16
„ „ „ „ „ la solution I „ „ — 1°.80, donc l'abaissement = 1°.65 = t,
„ „ „ „ „ „ „ II „ „ — 2°.80 „ „ = 2°.65 = t,

d'où l'on déduit d'après la formule $M = C\frac{p}{t}$ (C = 18.9)

I.	II.	
M = 33	36.1	AzH_3O = 33

Il résulte de ces nombres que l'hydroxylamine en solution aqueuse diluée n'est pas dissociée en ions.

L'hydroxylamine est hygroscopique et volatile; exposée à

---

quer la disposition recommandable dont je me suis servi. Cette disposition (dont la figure est jointe ici), applicable aussi dans l'analyse élémentaire ordinaire, permet de briser facilement les petits tubes fermés au moment où l'on veut commercer la combustion, l'air du tube étant chassé. Dans le bouchon en caoutchouc un tube en T a été introduit; sa partie horizontale laisse passer une longue baguette de verre. Le tube en caoutchouc un peu long permet de donner un coup brusque à la baguette et de briser ainsi le petit tube. La baguette est entourée de la spirale en cuivre oxydée. Cette disposition me semble préférable à celle d'après laquelle on place le petit tube entre quelques morceaux de verre et, en donnant un coup brusque au tube de combustion, on le brise.

l'air elle se liquéfie en augmentant son poids, puis elle s'évapore totalement après avoir attiré un peu d'acide carbonique. Pure elle est suffisamment stable; ainsi j'ai conservé quelques échantillons dans de petits flacons pendant six à sept mois sans que le point de fusion eût changé. Cependant il est nécessaire de bien purifier d'avance par un acide tous les appareils en verre, parce que les substances alcalines que contient souvent la surface du verre décomposent l'hydroxylamine. Malgré cette purification, il y en avait plusieurs parmi les petits flacons (provenant de verreries différentes) remplis d'hydroxylamine, dans lesquels cette substance s'était décomposée spontanément. Ainsi le point de fusion d'un échantillon s'était abaissé de 33° à 24°,6 dans l'intervalle de trois mois; il sentait fortement l'ammoniaque et laissait après évaporation un peu d'un résidu à réaction alcaline. Donc l'hydroxylamine attaque quelques espèces de verre comme le font les alcalis ordinaires. Aussi la présence de sels, que cette substance peut tenir en solution, est nuisible, parce qu'une action qu'on peut nommer hydrolytique (avec ou sans le secours de traces d'eau) fait naître des bases libres qui provoquent sa décomposition en ammoniaque, azote et eau. L'hydroxylamine attaquerait donc le verre à la façon des sels: probablement les nouvelles espèces de verre résisteront mieux encore à l'action dissolvante de l'hydroxylamine, tout aussi bien qu'à celle des solutions alcalines. A cette action souvent nuisible du verre il faut joindre encore une oxydation lente par l'oxygène de l'air, dans les vases non hermétiquement clos (voir p. 29) [1]).

L'hydroxylamine est un corps endothermique ou plutôt sa décomposition en Az, AzH_3 et H_2O (il semble qu'il se forme toujours en même temps un peu d'Az_2O) a lieu avec dégagement d'une quantité assez considérable de chaleur [2]).

---

1) La meilleure manière de conserver l'hydroxylamine est de distribuer une quantité un peu notable sur plusieurs petits flacons de 5 à 10 c.c.m, remplis totalement et fermés par de la paraffine, et de les placer dans un exsiccateur.

2) M. Berthelot l. c. et C. R. 110. 830.

Comme en même temps les produits de la décomposition sont gazeux, il n'est pas étonnant que l'hydroxylamine soit un corps explosif. Sa stabilité n'est pas très-grande, notamment à une température un peu élevée, de sorte que la distillation de cette substance est accompagnée d'une décomposition lente. Cependant cette décomposition est de beaucoup moins notable quand les solutions à distiller sont exemptes de sels. Aussi les solutions pures même très concentrées sont assez stables; j'ai cité déjà dans ma communication provisoire l'exemple d'une solution à 60 % qui avait conservé son titre pendant plusieurs semaines; une autre solution de ± 50 % n'avait pas changé sa teneur pendant quelques mois.

Quant à l'explosivité de l'hydroxylamine, j'ai signalé déjà dans la note provisoire le cas de l'explosion d'un ballon à fractionner, chauffé au bain-marie bouillant et contenant la substance mêlée à du chlorure de sodium; plus tard j'ai provoqué encore l'éxplosion d'une petite quantité dans l'expérience suivante. Dans un petit vase de verre qui servait de bain d'air et qui fut chauffé lentement par un bec à couronne, j'avais mis un tube à parois épais de 1.5 c m. de diamètre environ, contenant 1 à 1.5 c.c.m. d'hydroxylamine, fixé par un bouchon et allant jusqu'à la moitié de la hauteur du verre; un thermomètre, fixé dans une pince, était introduit dans la substance. Au moment ou celui-ci indiquait environ 90° la flamme fut éteinte; le dégagement de gaz était devenu déjà assez fort. Tandis que cette décomposition devenait de plus en plus vive, la température montait rapidement et à 130° une explosion assez violente eut lieu. Deux vitres derrière lesquelles l'expérience fut exécutée furent brisées, les appareils en verre réduits en poudre assez fine et la tôle en cuivre, sur laquelle le vase de verre avait été placé, déchiré. Donc il est bien évident qu'il faille éviter tout échauffement un peu considérable de l'hydroxylamine à la pression ordinaire de l'atmosphère; je l'ai chauffée cependant à plusiers reprises à une température de 40 à 45°, p. e. en la faisant fondre par de l'eau tiède pour pou-

voir la transvaser, sans qu'aucune élévation de température spontanée n'ait eu lieu. Je n'ai pas réussi à faire détoner l'hydroxylamine par un coup de marteau.

Quand le tube abducteur d'un ballon à fractionner qui avait servi à la distillation de l'hydroxylamine et qui contenait encore les vapeurs de cette substance fut chauffé à la flamme nue dans le but de le courber, une flamme naquit dans le ballon, sans donner lieu pourtant à une explosion.

Une action nuisible des vapeurs d'hydroxylamine sur l'organisme n'a pas été observée; la propriété de cette substance de provoquer des vessies sur la peau est bien connue. Si l'on met sur la peau quelques gouttes d'hydroxylamine pure pendant plusieurs minutes on n'aperçoit aucune action corrosive, celle-ci s'établit cependant après un ou deux jours.

Par rapport aux liquides l'hydroxylamine se comporte à peu près comme l'eau. A l'état fondu et à la température ordinaire elle est miscible en toutes proportions avec les alcools méthylique et éthylique; les mélanges concentrés cependant sont sursaturés par rapport à l'hydroxylamine solide; refroidis ou mis en contact avec un fragment cristallin ils déposent des aiguilles ou des lamelles. Pourtant, tandis que l'alcool propylique se mélange avec l'eau en toutes proportions, l'hydroxylamine ne s'y dissout que très peu; car quoique une goutte soit soluble dans un c.c.m. de cet alcool, une seconde goutte, restant liquide, ne l'est plus. Aussi la solubilité dans l'alcool méthylique est de beaucoup plus grande que celle dans l'alcool éthylique; une solution dans ce dernier alcool, saturée à 15°, contient 15 % d'hydroxylamine, celle dans l'alcool méthylique à la température plus basse de 5° en contient 35 % environ [1]).

La solubilité de l'hydroxylamine dans l'éther sec n'est pas très-considérable. Une solution bouillante en contient 1.2 %, refroidie à la température ordinaire elle dépose de

---

1) Je vais étudier encore plus amplement la solubilité de l'hydroxylamine dans quelques dissolvants.

petites aiguilles et renferme encore 0.85 %. L'éther acétique donne une solution contenant 1.6 % à la température ordinaire, le chloroforme une avec 0.3 %; elle est pour ainsi dire insoluble dans la benzine et dans l'éther de pétrole; le sulfure de carbone [1]) et l'acétone s'y combinent.

J'ai étudié encore la façon dont se comportent plusieurs corps par rapport à l'hydroxylamine pure. Dans plusieurs de ces expériences il est de rigueur de ne prendre que quelques gouttes de la substance fondue, car dans quelques-unes d'entre elles une détonation a lieu, dans d'autres l'action est violente et il peut arriver alors que la chaleur développée par la transformation d'une partie de la substance provoque l'explosion de la partie non attaquée encore en la chauffant jusqu'à la température de détonation. Il est donc nécessaire d'exécuter toutes ces expériences derrière une vitre.

Les halogènes attaquent violemment l'hydroxylamine; elle s'enflamme dans un courant rapide de chlore sec, le brome et l'iode la décomposent sans flamme avec production des acides brom- et iodhydrique [2]). L'oxygène de l'air exerce une influence oxydatrice sur l'hydroxylamine; ainsi les bouchons de plusieurs des petits flacons dans lesquels l'hydroxylamine fut conservée s'étaient couverts peu à peu d'un dépôt blanc, contenant abondamment, outre de l'ammoniaque et de l'hydroxylamine, de l'acide nitreux. Un courant d'oxygène, introduit dans un peu d'hydroxylamine fondue, mise dans un flacon, produit des nuages blancs, cependant sans échauffement sensible; il se forme de cette façon de l'acide nitreux. J'ai signalé dans ma communication provisoire le phénomène que des morceaux de papier buvard, qui avaient servi à exprimer des cristaux d'hydroxylamine un peu humide, s'étaient échauffés spontanément, et j'ai considéré alors

---

1) Voir ce Rec. X, 110.

2) Voir, quant à l'action de l'iode sur une solution d'hydroxylamine M. Meijeringh. Ber. 10, 1940.

comme probable que ce fait avait été dû à une réaction entre cette substance et la cellulose. Il n'en est pas ainsi cependant; le phénomène observé est exclusivement une oxydation de l'hydroxylamine accompagnée d'une décomposition; il est causé par l'état de division extrême de la substance imbibée dans le papier. Car d'une part j'ai pu constater que le papier buvard n'a pas changé son poids après la réaction; d'autre part on peut reproduire le même phénomène de l'échauffement lent à l'air en employant l'amianthe. Seulement il est nécessaire de débarrasser préalablement l'amianthe des parties alcalines qu'il contient, car en faisant emploi de l'amianthe tel quel la réaction est de beaucoup plus violente et peut finir par une inflammation. L'hydroxylamine fondue versée sur un morceau de bois s'échauffe aussi notablement à l'air avec production de vapeurs d'eau. L'oxydation de l'hydroxylamine par l'oxygène peut donc avoir lieu d'après l'équation: $AzH_2OH + O_2 = Az(OH)^3 = AzO_2H + H_2O$; elle a lieu aussi en solution aqueuse et est beaucoup favorisée par la présence des alcalis ou de l'ammoniaque.

J'ai fait passer un courant d'hydrogène sec sur de l'hydroxylamine imbibée dans du papier buvard. Aucune réaction ne se manifestait, quoique la réaction $AzH_2OH + H_2 = AzH_3 + H_2O$ dégage une quantité notable de chaleur [1]). En faisant entrer de l'air l'hydroxylamine commençait à s'échauffer, elle se refroidissait de nouveau en remplaçant l'air par de l'hydrogène.

En la chauffant lentement sur une lame de platina l'hydroxylamine se décompose avec production d'une flamme jaune-claire; on peut l'allumer aussi; il en est encore de même d'une solution concentrée de 85 %. Les gaz qui se développent contiennent de l'ammoniaque.

Le sodium attaque violemment l'hydroxylamine avec production d'une flamme. Sa solution dans l'éther sec, en contact avec du sodium, donne lieu à un dégagement d'hydrogène

---

1) Berthelot et André, Ann. Chim. Ph. (VI) 21, 384. — C. R. 110, 830.

avec formation d'un corps blanc volumineux et amorphe. Cette substance est extrêmement hygroscopique; exposée à l'air elle se liquéfie et s'échauffe en se gonflant par le dégagement d'un gaz, avec formation d'acide nitreux; parfois elle s'enflamme. Dans le but d'étudier quantitativement la réaction, j'ai introduit du sodium en forme de lamelles dans de l'éther sec dans lequel on met une quantité pesée d'hydroxylamine solide, tout en évitant le contact direct des deux corps. L'hydroxylamine se dissout peu à peu au fur et à mesure que le métal transforme la partie dissoute. Le dégagement de l'hydrogène qui fut recueili et mesuré [1]) dura quelques semaines en se ralentissant de plus en plus. Cinq jours après le commencement de l'expérience une partie du corps blanc formé fut introduit aussi vite que possible dans un flacon à peser et débarrassé de l'éther dans un courant d'hydrogène sec, puis titré à l'aide d'un acide sulfurique au $^1/_{10}$ n. (méthylorangé comme indicateur); le liquide provenant du titrage fut évaporé pour doser le sodium en forme de sulfate.

Voici le résultat de l'expérience et des analyses:

Hydroxylamine 0.815 gr.

H_2 dégagé après cinq jours ± 135 c.c.m.

	I.	II.
Produit de la réaction	0.2068 gr.	0.1384 gr.
Titrage	68.5 c.c.m	48.4 c.c.m.
Na_2SO_4	0.1688	0.1276
Na	0.0547	0.0413

	Calculé pour		Trouve:	
	$NaOAzH_2$	$NaOAzH_2 . AzH_3O$	I.	II.
Na	42.— %	26.1 %	26.4 %	29.8 % [2]).
H	275 c.c.m.	137 c.c.m.	± 135 c.c.m. (après 5 jours).	

1) L'hydrogène fut débarrassé des vapeurs d'éther par de l'acide sulfurique concentré, dont un c.c.m. environ fut introduit dans le tube à mesurer.

2) Après la pesée de la portion II j'observais, en ajoutant l'eau, qu'une mince particule de sodium était présente; cela explique les chiffres un peu plus élevés pour la teneur en sodium et pour le tirage comparés à ceux de la portion I.

		I.	II.
Le résultat du titrage calculé pour la formule	$NaOAzH_2$ est	91.— %	96.1 %
„ „ „ „ „	$NaOAzH_2 . AzH_3O$	97.2	103.—

En mettant en ligne de compte que le produit de la réaction est très-hygroscopique et s'oxyde facilement à l'air [le produit tel quel présentait la réaction de l'acide nitreux], il résulte de l'analyse que le corps formé dans la réaction entre l'hydroxylamine et le sodium peut constituer un mélange de l'hydroxylaminate de sodium avec une molécule d'hydroxylamine. Cependant, je venais de le remarquer déjà, le dégagement d'hydrogène ne s'arrête pas au moment où le produit formé répond à peu près à la formule citée; elle continue toujours, quoique très-lente, la teneur en sodium du produit formé s'élevant en même temps. Ainsi dans une autre expérience j'ai trouvé 32.7 % Na; enfin dans une troisième expérience, dans laquelle par hasard un morceau du sodium a été en contact direct avec l'hydroxylamine, de sorte que la vitesse de dégagement de l'hydrogène au début a été plus grande que dans la première, les nombres suivants, représentant le volume d'hydrogène recueilli successivement, ont été obtenus. Le poids de l'hydroxylamine était de 0.517 gr., ce qui correspond à 175 c.c.m. en admettant la formation de $NaOAzH_2$.

Après	20 h.	±	83	c.c.m.
„	44 „	„	104	„
„	3 jours	„	110	„
„	5 „	„	121	„
„	9 „	„	136	„
„	19 „	„	163	„
„	30 „	„	173	„

Donc après environ toute l'hydroxylamine avait été transforme. Le $NaOAzH_2$ formé sec, mis en contact avec l'air, peut détoner spontanément [1]).

1) En voulant analyser le produit de la réaction, je pesais un peu de la

Le magnésium en poudre, le soufre et le phosphore blanc ne réagissent pas avec l'hydroxylamine. La poudre de zinc préalablement chauffée la réduit avec formation d'ammoniaque et d'oxyde de zinc. Cette réaction a lieu tout aussi bien dans le vide que dans un courant d'azote ou d'hydrogène sec. Au cas où la quantité de l'hydroxylamine est un peu notable, elle peut finir par une inflammation ou une explosion, quoique jusqu'à 10 minutes peuvent s'écouler avant que l'action se manifeste.

Quelques cristaux de permanganate de potasse, mis en contact avec l'hydroxylamine fondue, produisent momentanément une flamme blanche; un peu de poudre de bichromate de potasse ou de soude, ajouté à une seule goutte de la substance, provoque une détonation instantanée, aiguë et violente; l'acide chromique solide et le bichromate d'ammonium agissent moins violemment que les sels de potasse et de soude; chose assez curieuse, il faut attendre quelques instants après l'addition des substances avant que l'inflammation, non accompagnée d'une détonation, se manifeste; les chromates de potasse et de soude se comportent comme

---

substance, séchée dans un courant d'hydrogène. Observant pendant le pesage que le poids augmentait, j'ouvrais un moment le bouchon pour faire échapper l'hydrogène que je croyais encore présent. Cela fait l'augmentation du poids allait un contraire de plus en plus vite; après quelques minutes le contenu du flacon (± 0,100 gr.), placé encore dans la balance, fit explosion assez violemment. Dans un courant d'hydrogène sec le corps peut être chauffé doucement sans s'altérer.

J'ai répété la même expérience en remplaçant l'hydroxylamine par une petite quantité pesée d'eau. Dans ce cas la vitesse de dégagement de l'hydrogène au début est plus grande que dans le cas de l'hydroxylamine; elle va aussi en diminuant, de sorte qu'après plusieurs jours l'on n'a pas encore recueilli le volume calculé d'hydrogène. Ceci démontre que les dernières parties de l'eau sont retenues obstinément par la soude formée, comme l'hydroxylamine par le corps AzH_2ONa. Cette observation explique aussi le phénomène observé par tous ceux qui ont préparé de l'éther sec, qu'il n'est pas possible d'atteindre le point où l'éther, en contact avec du sodium, ne dégage plus de petites bulles d'hydrogène.

ces derniers corps. Les peroxydes de baryum et de plomb et l'oxyde de cuivre provoquent aussi une inflammation; les oxydes de mercure et de plomb sont réduits moins violemment. Le chlorate, le perchlorate et le bromate de potassium et le chlorate de baryum sont sans aucune action; une goutte d'acide sulfurique, ajoutée, ensuite, produit une inflammation. Le pentoxyde d'iode attaque l'hydroxylamine avec formation d'iode libre au cas où l'hydroxylamine n'est pas en excès; l'iodate de sodium est réduit en iodure de sodium; ces deux réactions, quoique assez violentes, se passent sans inflammation. Il en est ainsi du nitrate d'argent en poudre et du sulfate de cobalt anhydre; le premier sel est réduit en argent avec production de nuages blancs, le second est transformé en une masse brune amorphe et volumineuse, évidemment une cobaltamine. Le sulfate de cuivre anhydre fait enflammer l'hydroxylamine, le sel hydraté en poudre est attaqué et réduit aussi avec violence, (également en faisant emploi d'une solution concentrée d'hydroxylamine). Les sulfates anhydres de nickel, de manganèse, de magnésium et de zinc sont sans aucune action notable. Ce dernier donne lieu à un léger échauffement (voir p. 38).

L'oxyde de baryum provoque une inflammation. La soude caustique solide et l'hydrate de baryte cristallisé ne réagissent pas avec l'hydroxylamine fondue, ces deux corps au contraire se dissolvent abondamment. Le premier corps donne lieu à un dégagement de gaz très-peu considérable; exposée à l'air la solution se gonfle et attire l'oxygène de l'atmosphère, avec formation d'acide nitreux; elle s'échauffe peu à peu spontanément, de sorte qu'il peut arriver que la solution de la soude caustique entre en effervescence avec prodution de vapeurs d'eau et d'ammoniaque.

Quelques gouttes d'hydroxylamine, melangées avec 5 c.c.m. d'une solution de peroxyde d'hydrogène de 2.5 %, donnent lieu à un dégagement d'un gaz en s'échauffant peu à peu; le gaz éteint une allumette brûlante; quand toute l'hydroxylamine a disparu l'on peut démontrer la formation

d'acide nitreux [1]. L'hypobromite de soude en solution concentrée peut oxyder l'hydroxylamine assez violemment; avec le chlorhydrate l'on obtient du protoxyde d'azote, puis les acides nitreux et nitrique [2].

Une très-petite quantité de tri- ou de pentachlorure de phosphore produit aussi une inflammation; en ajoutant à de l'hydroxylamine solide, surnageant dans du chloroforme sec, du trichlorure de phosphore dilué par du chloroforme, une masse blanche, amorphe, volumineuse se produit avec dégagement de chaleur. La solution aqueuse de ce corps, lavé au préalable par d'alcool absolu et séché, contient de l'acide phosphoreux, de l'hydroxylamine et du chlore.

Un courant rapide d'oxyde de carbone, d'oxyde et de protoxyde d'azote secs ne réagissent pas avec l'hydroxylamine fondue, tandis que le bioxyde d'azote liquide est réduit fortement sans provoquer d'inflammation. L'acide carbonique et le sulfure l'hydrogène gazeux et secs sont absorbés en quantités assez notables, avec dégagement d'un peu de chaleur. L'on obtient des corps liquides épais qui ne se solidifient pas par un refroidissement à — 10°. Le produit de la dernière réaction se colore lentement en jaune, puis en orangé en restant limpide, ensuite il dépose peu à peu du soufre, probablement sous l'influence de l'oxygène de l'air. Le gaz ammoniaque est dissout assez abondamment (voir p. 40).

Le chlorure de benzoyle, l'iodure de méthyle et l'acétone réagissent vivement avec l'hydroxylamine, avec formation de produits solides; dans le cas de l'acétone l'acétoxime prend naissance. Avec l'éther acétylacétique l'échauffement n'est

---

1) M. Wurster, (Ber. 20, 2631), a observé déjà la transformation de l'hydroxylamine (en forme du sulfate ou du chlorhydrate) par le peroxyde d'hydrogène en acide nitreux, ainsi que la transformation en acide nitrique.

2) M. Kolotoff a observé que dans cette réaction de l'ammoniaque se forme aussi en quantité notable (Bull. (3) VI, 924 (1891) Extrait). Je n'ai pas pu confirmer cette observation (voir la note p. 47).

que peu considérable. La mononitrobenzine n'est pas attaquée par l'hydroxylamine, du moins à la température ordinaire, et en ajoutant un peu d'alcool pour dissoudre les deux corps. Au contraire les trois dinitrobenzènes, notamment l'ortho- et le para-, réagissent, quoique lentement, avec une solution concentrée d'hydroxylamine dans l'alcool méthylique absolu. Cette dernière solution réduit aussi en métal le nitrate d'argent dissous dans le même alcool; avec une solution de sulfate de cuivre anhydre dans l'alcool méthylique absolu elle donne lieu à la formation d'un précipité bleu-violet.

Dans ma communication provisoire j'ai appelé déjà l'attention sur le fait que l'hydroxylamine par rapport aux sels se comporte à la façon de l'eau. Non seulement elle dissout les sels, mais elle se combine aussi à quelques-uns d'entre eux en occupant la place de l'eau de cristallisation. C'est à M. Crismer qu'on doit la découverte intéressante de cette dernière propriété [1]), observation qui m'avait échappé en rédigeant ma note antérieure, n'ayant pas encore consulté alors toute la littérature. Ce chimiste a démontré, il y a deux ans environ, que le zinc métallique ou l'oxyde de zinc, et les carbonates de cadmium et de baryum se dissolvent dans une solution aqueuse ou éthylalcoolique du chlorhydrate, en faisant naître les corps $ZnCl_2 . 2 AzH_2OH$,

---

1) Bull. Soc. Ch. (3) III, 114 (1890). Cependant l'on pourrait signaler ici la combinaison $PtCl_2 . 4 NH_3O$, le chlorhydrate de la première base de Reiset, substance sur laquelle M. Lossen (Ber. 8, 357), appelle l'attention. Ce savant dit encore (l.c.): „La réduction de plusieurs sels de métaux par l'hydroxylamine conduit à la formation de quelques corps intéressants, dont l'étude n'est pas encore finie" .... „Les substances cristallisées qui ont pu être isolées étaient des sels doubles d'hydroxylamine ou bien des dérivés de l'hydroxylamine contenant des métaux, ainsi par exemple la combinaison $4 AzH_3O . PtCl_2$, décrite déjà (Ann. Chem. 160, 247), qui constitue la première base de Reiset."

D'après ce que j'en sais M. Lossen n'est pas revenu sur ces expériences.

$CdCl_2 . 2\ AzH_2OH$ et $BaCl_2 . 2. AzH_2OH$. L'on sait que la première combinaison lui a servi à préparer aussi l'hydroxylamine libre, en remplaçant cette dernière substance par l'aniline ou l'ammoniaque (voir p. 20).

Quant aux propriétés dissolvantes de l'hydroxylamine liquide j'ai fait des déterminations de solubilité de quelques sels. Les nombres obtenus ne peuvent pas avoir la même exactitude que ceux qu'on obtient avec d'autres dissolvants. Ceci est dû principalement, outre à la circonstance que l'hydroxylamine est hygroscopique et oxydé un peu par l'oxygène de l'air, au fait que le dissolvant même exerce sur les sels dissous une action hydrolytique (ou plutôt amido-hydrolytique) qui, à cause des propriétés basiques de ce corps, surpasse de beaucoup celle de l'eau. C'est ainsi que les sels qui, comme les chlorures et les nitrates des métaux alcalins ou alcalino-terreux, sont stables en solution aqueuse, dissous dans l'hydroxylamine, sont décomposés, quoique très-peu et lentement, par le dissolvant même. Les alcalis ainsi formés engendrent à leur tour la décomposition de l'hydroxylamine avec formation d'ammoniaque [1]). Ceci explique aussi pourquoi les solutions aqueuses même diluées de l'hydroxylamine, contenant des sels, telles qu'on les emploie pour ainsi dire journellement en chimie synthétique, sont si instables, tandis que l'hydroxylamine et les solutions pures plus ou moins diluées peuvent être conservées inaltérées pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois, à condition

---

1) Je ne suis pas sûr que ce ne soient de traces d'humidité qui soient la cause primaire de l'action décomposante de l'hydroxylamine en excès sur les sels, p. e. d'après l'équation $NaCl + AzH_2OH + H_2O = AzH_2OH.HCl + NaOH$. Cette réaction serait donc réversible d'après les quantités relatives des corps présents. La soude caustique une fois formée peut décomposer ensuite des quantités illimitées de l'hydroxylamine. Au cas contraire il faudrait admettre que l'action première eût lieu d'après l'équation $2\ AzH_2OH + NaCl = AzH_2OH . HCl + AzH_2ONa$, et que ce dernier produit se scindât en $NaOH$, N_2 et NH_3. Cependant il n'est pas du tout impossible qu'il en soit ainsi, car l'existence du corps AzH_2ONa est certaine (voir p. 32).

que le verre des flacons soit assez résistant [1]). L'action décomposante de l'hydroxylamine sur plusieurs sels ammoniacaux, qui tous se dissolvent bien, est très-manifeste. Quelque temps après que ces sels se sont dissous, la solution prend une odeur ammoniacale, de sorte que je n'en ai pas fait de déterminations de solubilité. Donc la réaction $AzH_2OH + H_3Az . HCl = AzH_2OH . HCl + H_3Az$ peut avoir lieu quand l'hydroxylamine même est le dissolvant et par conséquent en excès, quoique l'ammoniaque soit la base la plus forte des deux. Les sels secs de quelques métaux sont décomposés de même, p. e. le nitrate de plomb, qui se convertit peu à peu en une masse blanche amorphe, probablement constituée de combinaisons basiques. J'ai remarqué déjà que le sulfate de cobalt anhydre se transforme en une masse amorphe brune en donnant lieu à une action vive; puis que l'action du sulfate de cuivre anhydre est tellement violente qu'elle est accompagnée d'une inflammation, mais que, au contraire, les sulfates anhydres de nickel, de manganèse, de zinc et de magnésium se dissolvent un peu. Le

---

1) Ainsi j'ai conservé une solution distillée d'environ 50 % pendant quatre à six semaines sans que son titre se fût abaissé et qu'une odeur ammoniacale fût perceptible. De l'autre côté je me suis préparé, en partant de quantités théoriques de solutions concentrées de chlorhydrate d'hydroxylamine et de potasse caustique, une solution d'hydroxylamine qui contenait un peu de sel en excès. Le titre théorique était de 14 %; immédiatement après la préparation j'ai trouvé 13.6 %, après deux jours le titre était de 9.2 %, après quatre jours de 8.4 % (l'ammoniaque formée mise en ligne de compte pour de l'hydroxylamine); après quelques semaines toute l'hydroxylamine avait disparu; un peu d'acide nitreux s'etait formé en même temps, sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Je rappelle encore ce que j'ai communiqué déjà (l. c. p. 111), qu'une solution d'hydroxylamine de 5.8%, bouillie lentement à refrigérant ascendant pendant trois heures, avait abaissé son titre à 5.5 %. Des solutions plus concentrées sont décomposées à un plus haut degré dans les mêmes circonstances.

Je reviens encore sur l'action décomposante des alcalis libres et des sels sur l'hydroxylamine, réaction qui jusqu'ici n'est pas éclaircie (voir p. 43).

sulfate de nickel donne une solution rose, le sulfate de manganèse une solution brun-rouge, toutes les deux comme celle du sulfate de zinc se troublent en les diluant par de l'eau; le sulfate de magnésium ne se dissout que fort peu.

J'ai déterminé la solubilité de huit sels anhydres, savoir des nitrates de sodium et de baryum, du chlorure de sodium, du chlorure, du bromure, de l'iodure, du cyanure et du sulfate de potassium, enfin du gaz ammoniaque. J'ai fait emploi de petits tubes épais, fermés par un bouchon de caoutchouc, traversé par une baguette de verre qui permit de remuer le continu des tubes. De quelques-unes de ces solutions le point de congélation ne s'était abaissé que de quelques degrés, par conséquent elles se solidifiaient à la température ambiante du laboratoire et devaient donc être fondues de temps en temps pour pouvoir agiter les solutions. Les solubilités se rapportent à la température ordinaire (17 à 18°), outre pour les dernières solutions (de $NaAzO_3$, $Ba(AzO_3)^2$, NaCl, KCl et K_2SO_4); celles-ci cependant restaient souvent en surfusion en se refroidissant. Pourtant il semble que les solubilités ne soient que très-peu variables avec la température, car je n'ai pas observé de cristallisation du sel en quelque sorte notable en refroidissant les solutions, malgré la présence des sels solides en excès [1]). Ce refroidissement fut appliqué pour pouvoir déterminer l'abaissement du point de congélation; l'indication d'un petit thermomètre mis à la place de la baguette de verre restait constante pendant plusieurs minutes lors de la solidification. Dans une expérience avec 2.3 gr. d'hydroxylamine, avec du chlorure de sodium un peu en excès, le point de congélation s'était abaissé de 32°.5 à 24°.5; il restait constant pendant toute la durée de la solidification, savoir pendant plus d'une demi-heure, la température ambiante étant de

---

1) Toutefois il se peut que la formation de l'équilibre soit en retard.

19°. Lors des déterminations de solubilité les solutions saturées (qui avaient été en contact avec les sels pendant 6 à 30 h.) furent mises d'abord dans un exsiccateur, de sorte qu'on pouvait observer la formation des cristaux (p. e. les cubes de NaCl et de KJ); puis le résidu fixe fut chauffé lentement jusqu'à 110° pour décomposer la petite quantité des sels d'hydroxylamine formés par l'action hydrolytique du dissolvant même; enfin tout le résidu fut transformé en sulfate et pesé. La solution aqueuse des sels chauffée à 110° présentait une réaction alcaline, preuve directe de l'action décomposante du dissolvant; seul le nitrate de sodium faisait exception, sa solution aqueuse était neutre, de sorte qu'il semble que ce sel, quoique assez soluble, n'éprouve aucune action décomposante du dissolvant. Avec le nitrate de baryum l'on put démontrer la présence du carbonate dans le résidu sec, la baryte ayant attiré l'acide carbonique de l'atmosphère. Le résidu de la solution de l'iodure de potassium s'était coloré en jaune après l'échauffement, ce qui est dû à la décomposition de la petite quantité de $AzH_2OH.HJ$ formée. De même que les solutions aqueuses saturées, celles dans l'hydroxylamine ne se mélangaient pas avec l'alcool ordinaire. L'ammoniaque sèche en se dissolvant dans l'hydroxylamine fait fondre ce corps et donne lieu à une élévation de température, de sorte qu'il est nécessaire de refroidir le liquide.

Je donne les nombres, tels que je les ai obtenus, quoique, comme je viens de le faire remarquer, ils ne puissent être exacts et n'aient qu'une valeur plutôt qualitative [1]). Dans le tableau suivant P est le nombre des parties du sel dissous par 100 parties d'hydroxylamine, t indique l'abaissement du point de congélation.

---

1) La circonstance que l'hydroxylamine est un corps couteux dont je n'avais pas à ma disposition des quantités notables, m'a obligé de ne prendre que de petites quantités pour chaque détermination (un à deux grammes environ). Ceci fait diminuer aussi la valeur des nombres.

	P	t	
$NaAzO_3$	13.1	3.4	
$Ba(AzO_3)_2$	11.4	1.9	
NaCl	14.7 [1])	8.0	
KCl	12.3	5.5	
KBr	44.7	13.5	
KJ	111.0	> 32	Refroidie à 0° la solution ne se solidifiait pas en y introduisant un fragment de AzH_2OH solide.
K_2SO_4	3.5	—	Abaissement de quelques dixièmes d'un degré.
KCAz	41.0	—	A ± 10° le tout se solidifiait.

H_3Az la solution contenait 19 à 20°/o H_3Az à 15°—16°.

" " " " 26°/o " " ± 0°.

L'on voit par conséquent que la solubilité de tous les sels et de l'ammoniaque dans l'hydroxylamine est en général assez considérable, quoique, outre pour le nitrate de baryum [2]), elle soit moins grande que dans l'eau. Le chlorure de sodium est plus soluble que le chlorure de potassium, l'iodure de potassium plus soluble que le bromure, celui-ci plus soluble que le chlorure, donc la même régularité que celle qui existe par rapport à l'eau.

Il y a quelque intérêt à remarquer que les solutions de nitrate de baryte et de sulfate de potasse dans l'hydroxylamine (la dernière cependant ne contient que 3.5 °/₀ environ) peuvent être mélangées sans qu'un dépôt de sulfate de baryte ne soit formé. La solution limpide diluée et chauffée se trouble légèrement. En faisant emploi d'une solution de

---

1) Dans une seconde expérience avec le chlorure de sodium, le contact avec le sel avait duré six jours environ. L'odeur de l'ammoniaque était déjà assez forte; à la température ordinaire une partie restait liquide. Le tout fondu j'ai trouvé 16.5 °/₀ NaCl, 78 °/₀ AzH_2OH et AzH_3 (par titrage), donc tout au moins 5 °/₀ d'eau s'était formé.

2) On trouve pour la solubilité de ce corps dans 100 p. d'eau à 20° 9.2, à 30° 11,6 parties.

sulfate d'ammonium, qui est de beaucoup plus concentrée que celle du sulfate de potassium, (et qui sentait un peu l'ammoniaque) l'on obtient un précipité colloïdal de sulfate de baryte.

Dans ce qui précède j'ai pu communiquer plusieurs propriétés de l'hydroxylamine; le caractère chimique de cette substance à l'état libre vient confirmer la formule adoptée déjà pour plusieurs raisons. D'après cette formule l'hydroxylamine est de l'ammoniaque dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe hydroxyle. Car nous retrouvons les propiétés de ce groupe dans cette substance, propriétés qui correspondent à celles de l'eau. Non seulement que par rapport à d'autres liquides l'hydroxylamine se comporte tout à fait comme l'eau, elle aussi dissout plusieurs sels, quelques-uns même assez considérablement. Que le pouvoir dissolvant soit en général plus petit que celui de l'eau, cela tient probablement au fait que sa molécule et plus grande; pour les alcools méthylique et éthylique, ce pouvoir dissolvant par rapport aux sels (abstraction faite de quelques exceptions) est aussi plus petit que celui de l'eau, il est plus grand pour l'alcool méthylique que pour l'alcool éthylique [1]). La façon dont se comporte l'hydroxylamine par rapport au sodium indique aussi la présence du groupe hydroxyle. On pourrait citer enfin, si l'on veut, sa propriété de former des combinaisons doubles avec quelques sels, combinaisons qui sont comparables aux hydrates des sels.

L'existence du pouvoir réducteur notable de l'hydroxylamine, observée déjà par M. Lossen, a été confirmée par plusieurs observations relatives à la substance libre; cette propriété n'a rien de surprenant. L'on sait que les alcools, comparés aux carbures d'hydrogène, sont attaqués plus aisément par les réactifs oxydants; quand une fois un atome d'oxygène a été introduit dans la molécule, la fixation d'un

---

1) Je vais publier prochainement les déterminations de solubilité de plusieurs corps dans ces deux alcools. Voir ce Rec. X, p. 102, note.

second se fait plus facilement. Or si l'on se rappelle que l'hydrogène de l'ammoniaque résiste moins à l'action des oxydants que p. e. celui du méthane (quoique ce dernier en raison de son atome de carbone brûle plus facilement), il ne saurait paraître étrange que l'hydroxylamine soit attaquée aisément par les agents oxydants. L'oxygène de l'air surtout en présence d'un alcali la transforme déjà lentement en acide nitreux; à l'état d'une division extrême cette oxydation est plus vive. Probablement l'acide hypoazoteux AzHO prend naissance comme produit intermédiaire; car dans plusieurs occasions la formation du protoxyde d'azote, qui est pour ainsi dire l'anhydride de cet acide, à été observée lors d'une oxydation par MM. LOSSEN [1]), MELJERINGH [2]), DONATH [3]), BERTONI [4]) et WURSTER [5]). Dans ce cas l'hydroxylamine se transformerait d'abord en $AzH(OH)^2$, puis en $Az(OH)^3$, tout comme le CH_3OH se transforme successivement en $CH_2(OH)^2$, $CH(OH)^3$ et $C(OH)^4$ [6]).

On peut, quant à sa formule, considérer l'hydroxylamine comme l'alcool de l'ammoniaque (l'acide hypoazoteux comme son aldéhyde et l'acide azoteux comme son acide). Aussi cette analogie dans les formules des deux corps, notamment l'existence d'un groupe hydroxyle, peut être rapprochée à quelques-unes de leurs propriétés. Les deux substances ont en commun qu'elles dissolvent toutes les deux des sels (l'hydroxylamine plus fortement que l'alcool méthylique), et qu'elles

---

1) Ber. **8**, 357.

2) Ber. **10**, 1940.

3) Ber. **10**, 766.

4) Gazz. Chim. 1879, 571.

5) Ber. **20**, 2631.

6) La transformation de l'hydroxylamine jusqu'en acide nitrique a été observée par MM. BERTONI et WURSTER. Quant à la formation du protoxyde d'azote, ce gaz pourrait se former aussi par la décomposition du nitrite d'hydroxylamine, sans qu'il soit nécessaire d'admettre la formation de l'acide hypoazoteux. Ce nitrite est instable, du moins à une température surpassant environ 20°. M. BERTONI a appelé déjà l'attention sur la transformation successive de l'hydroxylamine en acides hypoazoteux, azoteux et azotique.

se comportent d'une façon analogue par rapport au sodium. Ils présentent un caractère différent vis-à-vis des acides; en premier lieu à cause des propriétés basiques si prépondérantes de l'hydroxylamine, en second lieu par la propriété de l'alcool méthylique à former des esters. Pour l'hydroxylamine les corps, correspondant à ces dernières substances, qui seraient isomères avec les acides hydroxamiques, font jusqu'ici défaut; on en connait des dérivés; peut-être réussira-t-on à les préparer en partant des chlorures des acides et de l'hydroxylaminate de sodium. Par son pouvoir réducteur notable l'hydroxylamine s'éloigne aussi de d'alcool méthylique; cette propriété comme celle de son explosivité correspondent au fait que l'hydroxylamine, par rapport aux produits gazeux de décomposition, savoir l'azote, l'ammoniaque et l'eau, est une substance endothermique [1]), tandis que pour l'alcool méthylique il n'en est pas de même.

L'action singulière des alcalis caustiques et des sels sur l'hydroxylamine dissoute et diluée mérite encore quelque attention. J'ai fixé déjà l'attention sur le fait que l'hydroxylamine pure fondue ne réagit pas avec la soude ou la potasse solide, elle en dissout beaucoup sans donner lieu à une réaction violente, réaction que j'attendais en faisant l'expérience. Au contraire si l'on prend une solution de 20 à 50 $^0/_0$ et qu'on y introduise de la soude solide, celle-ci se dissout en produisant un échauffement spontané avec dégagement assez violent de gaz. (En refroidissant cependant le liquide l'on peut dissoudre de la soude dans une solution concentrée d'hydroxylamine sans qu'un dégagement de gaz très-notable se produise). De même en ajoutant une lessive concentrée à une solution d'hydroxylamine d'environ 50 $^0/_0$, l'on voit se former pour ainsi dire un précipité blanc qui se résout en petites bulles gazeuzes. Dans tous ces cas la décomposition spontanée continuelle est lente à la température ordinaire, elle s'accélère de plus en plus avec l'aug-

1) Berthelot et André, C. R. 110, 830.

mentation de la température. En présence de sels l'hydroxylamine est aussi instable, fait qu'a pu observer tout chimiste qui a opéré avec une solution d'hydroxylamine préparée en partant du chlorhydrate et de soude caustique ou carbonate de soude. Au contraire les solutions aqueuses pures, telles qu'on les obtient dans la préparation de la substance libre par distillation fractionnée, peuvent être conservées inaltérées pendant quelques mois, à condition que le verre soit résistant. Dans le cas de la présence de sels l'on peut supposer que l'hydroxylamine décompose un peu de sel en faisant naître la base libre; l'on aurait ainsi réduit à une même cause l'action décomposante des sels et des bases. Cependant il s'agit ici justement d'éclaircir cette action même. Eh bien il me semble probable qu'on donne une explication assez suffisante en acceptant que l'hydroxylamine diluée sous l'influence des alcalis et de l'ammoniaque aqueuses (peut être des sels tels quels), se scinde en peroxyde d'hydrogène et en ammoniaque (est saponifiée pour ainsi dire) d'après l'équation $AzH_2OH + H_2O = H_2O_2 + AzH_3$, et que ce soit la première substance qui, au moment de sa naissance, exerce une influence oxydatrice sur l'ammoniaque formée (et sur l'hydroxylamine non transformée). La réaction principale de décomposition $3\,AzH_2OH = Az_2 + AzH_3 + 3\,H_2O$ n'est pas en contradiction avec cette manière de voir; elle explique en même temps la présence, plusieurs fois constatée, d'une petite quantité de protoxyde d'azote dans les produits de décomposition mentionnés, ce gaz pouvant être un produit d'oxydation direct ou bien le résultat de la décomposition du nitrite d'hydroxylamine [1]).

---

1) Il faut remarquer cependant qu'au cas où mon hypothèse sur la transformation de l'hydroxylamine en peroxyde d'hydrogène et en ammoniaque soit correcte, il parait un peu étonnant que la quantité de protoxyde d'azote soit assez minime. Car le peroxyde d'hydrogène transforme l'hydroxylamine (et l'ammoniaque) en acide nitreux (voir p. 34), tandis que cette même substance, mélangée aux alcalis aqueux à la température ordinaire, et en se décomposant à l'abri de l'oxygène de lair, ne fait pas

De plus il me semble que cette façon d'envisager la décomposition de l'hydroxylamine puisse expliquer le fait curieux que cette substance, réducteur puissant, agit quelquefois comme agent oxydateur. Il existe quelques observations d'après lesquelles l'hydroxylamine, soit mise en liberté de la façon ordinaire, soit en forme de chlorhydrate, ne réagit pas ou non exclusivement avec un oxygène cétonique de la manière bien connue, mais au contraire transforme des groupes hydroxyle, présents dans la même molécule, en quinones, donc enlève des atomes d'hydrogène. L'observation de M. E. v. Meijer de la transformation de l'oxanthranol en anthraquinone ne saurait être citée ici, parce que la réaction avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique a eu lieu à une température de 160° à 170°, température à laquelle ce sel est décomposé déjà en totalité [1]). Cependant MM. Nietzki et Benckiser [2]), lors de leurs intéressantes recherches sur les acides croconique et leuconique, ont constaté que le premier de ces acides $(CO)_3(COH)_2$ avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en excès et en solution acide, engendre la pentoxime de l'acide leuconique anhydre, savoir le corps $C_5(AzOH)_5$. Donc il faut que les deux groupes C(OH) soient oxydés en groupes CO. Enfin dans une étude récente sur les synthèses au moyen de l'acide déhydracétique, M. Feist [3]) a observé que le corps $C_{12}H_{12}O_8$ ne réagit pas avec l'hydroxylamine de telle sorte, que le groupe oximido soit introduit dans la molécule en remplaçant deux atomes d'oxygène, mais que la substance $O_{12}H_{10}O_8$ prend naissance; par conséquent deux atomes d'hydrogène

---

naître trace de cet acide; ceci arrive bien au contact de l'atmosphère. Cependant il ne faut pas oublier que, dans le cas que j'ai en vue ici, il s'agit de peroxyde d'hydrogène à l'état naissant.

Je vais étudier encore de plus près l'action des alcalis sur l'hydroxylamine plus ou moins diluée.

1) J. pr. Ch. **137**, 497.

2) Ber. **19**, 307.

3) Ber. **25**, 332.

sont simplement éliminés. M. Feist a opéré avec l'hydroxylamine libre, l'alcali étant en excès.

Si dans ces cas ma supposition que l'hydroxylamine, en réagissant avec l'eau, se scinde en ammoniaque et peroxyde d'hydrogène, et que ce dernier corps réagisse comme agent oxydant, est correcte, il faut que les deux transformations que je viens de citer n'aient pas lieu si l'on opère dans un milieu exempt d'eau, p. e. en faisant emploi d'une solution du chlorhydrate dans l'alcool méthylique absolu et de méthylate de sodium [1]). L'hypothèse émise pourrait ainsi être vérifiée [2]).

L'on a proposé pour l'hydroxylamine encore d'autres formules que celle qui est généralement adoptée aujourd'hui. Ainsi M. Divers a présenté la formule $(AzH_2)^2O$ [3]), M. Donath $AzH_3<^{O}_{O}>AzH_3$ [4]). Toutes les deux sont écartées par la détermination du poids moléculaire d'après Raoult, le premier de même par l'analyse élementaire. Le corps $(AzH_2)^2O$ serait l'anhydride de l'hydroxylamine. Il serait d'un grand intérêt d'isoler cette substance; cependant autant qu'on peut en juger, sa préparation présentera plusieurs difficultés.

MM. Berthelot et André [5]) sont d'avis que, d'après l'étude thermochimique de l'hydroxylamine, l'on ne saurait la comparer aux alcools ordinaires. Ces savants disent que la chaleur dégagée par la transformation de l'ammoniaque en hydroxylamine, tant à l'état libre qu'à l'état dissous, ne répond nullement à une oxydation proprement dite. Car la transformation AzH_3 diss $+ O = AzH_3O$ diss., dégageant seulement 2.3 Cal., présente une grande différence comparée

---

1) Je suppose qu'en plusieurs cas les solutions de l'hydroxylamine préparées dans l'alcool méthylique absolu soient préférables aux solutions aqueuses ou alcooliques diluées toujours employées.

2) Elle n'explique pourtant pas l'oxydation directe de la poudre de zinc par l'hydroxylamine.

3) Chem. Soc. 1884. I. 19.

4) Ber. **10**, 766.

5) C. R. **110**, 830.

soit à la transformation exothermiqne des carbures d'hydrogène en alcools ou aldéhydes, soit à celle de H_2O en H_2O_2 qui est endothermique. Par couséquent, disent M.M. BERTHELOT et ANDRÉ, „on voit par ces rapprochements que la transformation de l'ammoniaque en hydroxylamine et par suite la fonction chimique de celle-ci offrent un caractère tout à fait spécial." Pourtant il me semble que, si l'on déduit la „fonction chimique" de l'hydroxylamine non exclusivement des valeurs thermochimiques de cette substanc, mais tout aussi bien et en premier lieu de tout son caractère chimique, la seule formule, d'après laquelle l'hydroxylamine contient le groupe hydroxyle, puisse être admise. Cette formule AzH_2OH me parait définitivement établie [1]).

Je vais poursuivre encore l'étude de l'hydroxylamine. La circonstance qu'une assez grande partie de la portion d'hydroxylamine que je m'étais préparée, au mois de septembre, s'est décomposée spontanément, décomposition qui est due

---

1) Quant à la formule H_3AzO (avec Az pentatomique), celle-ci a été discutée déjà souvent; elle a été abandonnée à peu près généralement. Cependant récemment M. KOLOTOFF en a repris la défence; comme sa note (J. Ph. R. **23**, 3) ne m'est accessible que par un extrait (Bull. (3) VI. 924), et que cet extrait contient quelques contradictions, je ne puis insister sur ce travail (voir p. 34).

L'on ne saurait nier pourtant que, vu les recherches intéressantes de M. JOANNIS (C. R. **112**, 337 et 392), qui a préparé (outre les corps NaCl, 5 AzH_3 et $BaCl_2$, 4 AzH_3) l'amidure de sodium $NaAzH_2$ à l'état cristallisé, l'on n'a plus le droit de citer, en faveur de la formule AzH_2OH, l'action du sodium sur l'hydroxylamine. Il en est ainsi des combinaisons doubles de M. CRISMER. Car si l'ammoniaque même fait naître les combinaisons que je viens de nommer (et auxquelles il faut joindre encore un grand nombre d'autres combinaisons directes de l'ammoniaque avec des sels de mercure, de cuivre, d'ammonium, etc.), un corps ayant la formule H_3AzO posséderait à plus forte raison la faculté de réagir avec le sodium et de se combiner aux sels. Toutefois cependant si ce n'était que la formule H_2AzOH a été établie déjà par le caractère chimique de l'hydroxylamine, notamment par l'isomérie de ses dérivés innombrables en chimie organique, l'on pourrait citer encore en faveur de cette formule la façon tout à fait analogue à celle de l'eau dont se comporte cette substance par rapport aux dissolvants les plus différents.

à la qualité du verre des flacons, jointe à une oxydation lente par l'oxygène de l'air et qui fut favorisée par le fait que je n'ai pu exécuter cette recherche sans interruptions, de longue durée parfois, m'a empêché de faire une étude plus étendue de ce corps. Aussitôt que j'en aurai préparé de nouvelles quantités, je ferai l'étude cryoscopique des solutions diluées de l'eau et des sels dans l'hydroxylamine, la détermination des poids spécifiques des solutions de différentes concentrations, l'étude de la façon dont cette substance et ses solutions se somportent par rapport au courant électrique, etc. Aussi je tâcherai e. a. d'obtenir les oxamines des acides, corps comparables aux esters et dont on connaît plusieurs dérivés, qui peut-être pourront être préparés en partant des chlorures des acides et de l'hydroxylaminate de sodium.

Laboratoire de la Marine Néerlandaise.

Amsterdam, avril 1892.

EXTRAITS.

Sur l'origine et la méthode de recherche de l'aldéhyde dans l'alcool éthylique,

PAR M. P. WOLTERING [1]).

Après avoir cité quelques observations qui prouvent que les impuretés qui se trouvent dans les boissons alcooliques sont d'une action physiologique plus à redouter que celle de l'alcool éthylique pur, et après avoir donné un aperçu très succint de la fabrication de genièvre et de la littérature concernant la présence de l'aldéhyde dans les alcools de commerce, l'auteur fait une énumération des réactifs de cette substance, décrits dans la littérature. La réaction de M. TOLLENS, réduction d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent, additionnée de soude caustique, peut être effectuée de manière à la rendre très sensible. L'auteur fait passer un courant d'air par la solution, dans laquelle il veut démontrer la présence de l'aldéhyde; cet air passe ensuite sur la surface d'un peu d'ammoniaque aqueuse et puis par le réactif de TOLLENS. L'aldéhyde peut être

1) Thèse pour obtenir le grade de docteur es pharmacie. Bois-le-Duc, ROBLINS.

démontrée de cette manière non seulement en solution très diluée (1 : 200000), mais aussi en présence de sucre et d'essences. Le réactif de M. Windisch, le chlorhydrate de métaphénylènediamine, est de même très sensible seulement il réagit aussi avec beaucoup de substances qui peuvent se trouver dans les boissons alcooliques, p. e. avec la vanilline et l'eugénol, qui paraissent se trouver quelquefois dans l'alcool, provenant des mélasses de betteraves. Il faut prendre soin aussi en appliquant ce réactif aux boissons alcooliques, de ne pas se laisser tromper par l'acide nitreux qui peut se trouver dans l'eau employée. La même remarque, concernant cette fois l'ammoniaque, s'appliqne à l'usage du réactif de M. Crismer, une solution alcaline d'iodomercurate de potassium. La différence des deux précipités que donne cette solution avec l'aldéhyde et avec l'ammoniaque, savoir que le premier se colore en noir par le cyanure de potassium, tandis pue le second s'y dissout, fait défaut lorsque les solutions sont très étendues. La réaction de Gayon, la coloration en rouge d'une solution de fuchsine, décolorée par le bisulfite de sodium, expose le moins à des erreurs. Parmi les substances qui se trouvent d'ordinaire dans les boissons alcooliques, l'auteur a trouvé seulement l'acétal donnant une réaction analogue. Les réactions avec l'acide diazophénylsulfonique, avec son sel de potassium et avec le chlorhydrate de phénylhydrazine ne sont que simplement mentionnées.

Pour préparer de l'alcool éthylique et amylique, exempts d'aldéhyde, l'auteur s'est servi de l'éthyl- et de l'amylsulfate de potassium. La méthode Waller, et la rectification sur le sodium métallique, ne donnaient par de résultats satisfaisants.

L'auteur propose de doser l'aldéhyde par une méthode colorimétrique, en employant le réactif Gayon. Pour mieux apprécier les différences de nuance, il fait passer la lumière à travers des couches égales de l'alcool à évaluer, et de diverses solutions types, d'une richesse en aldéhyde connne et la réçoit alors sur une bande de papier sensible. Il semble

que les teintes en noir qu'on obtient ainsi, permettent mieux une comparaison relative, que les nuances rouges des liquides eux-mêmes.

La dernière partie du travail est consacrée à quelques spéculations sur l'origine de l'aldéhyde dans l'alcool. L'auteur s'oppose à l'opinion énoncée quelquefois, que l'aldéhyde serait un produit secondaire de la distillation. Dans plusieurs expériences il a trouvé de l'aldéhyde dans l'air provenant d'un liquide sucré en fermentation, tandis que par la distillation d'un alcool exempt d'aldéhyde, ou par une exposition prolongée de celui-ci à l'air, il n'en obtenait pas la moindre trace. Au contraire il put démontrer une formation d'aldéhyde lorsque l'alcool fut filtré sur du charbon de bois, en permettant l'accès de l'air.

Enfin l'auteur décrit une expérience par laquelle il se croit autorisé d'admettre, que l'aldéhyde prend partiellement naissance par une réduction des acides gras volatils pendant la fermentation. En faisant fermenter de l'eau sucrée avec de la levure ordinaire, une fois à l'abri de l'air, une autre fois en faisant passer un courant d'air, l'alcool obtenu la première fois contenait plus d'aldéhyde que celui de la seconde expérience, quoiqu'on eût eu soin de faire passer par le liquide premier, la fermentation une fois achevée, une quantité d'air égale à celle qui avait passé par l'autre.

W.

Sur la théorie de la courbe de solubilité.

PAR MM. CH. M. VAN DEVENTER ET H. J. VAN DE STADT [1]).

Le but de ce mémoire est d'aborder la question, s'il y aurait moyen de trouver une loi générale, qui fît connaître le rapport entre la solubilité, la température et la chaleur de dissolution.

Or la chaleur qui est développée ou absorbée par la dissolution dépend de la quantité de matière dissoute, par conséquent la chaleur de dissolution a des valeurs différant à l'infini. La chaleur développée par la dissolution d'une quantité de substance définie (les auteurs parlent exclusivement des sels) dans une très-grande quantité d'eau est nommée chaleur de dissolution première. Dans ce cas la quantité d'eau est supposée assez grande pour qu'une diminution de concentration ne cause ni développement, ni absorption de chaleur. Cette chaleur de dissolution est d'une importance spéciale, de sorte qu'on l'appelle la chaleur de dissolution par préférence. Elle a été déterminée par M. J. THOMSEN pour plusieurs substances. M. BAKHUIS ROOZEBOOM la distingue [2]) par le signe $Q^{\infty}_{C_0}$, C_0 indiquant le nombre de molécules d'eau de cristallisation.

La quantité de chaleur, positive ou négative, développée dans une solution de concentration arbitraire, par une certaine quantité de substance, est nommée chaleur de solution intermédiaire. Elle est, exactement prise, le quotient différentiel de la quantité de chaleur infiniment petite, développée par une quantité infiniment petite de substance, par cette quantité. La somme de ces quantités de chaleur, développées par la solution successive des quantités infiniment

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 43.
2) Ce Rec. 8. p. 92.

petites de substance, jusqu'à ce que la solution soit saturée, est nommée chaleur de dissolution intégrale, indiquée par M. Bakhuis Roozeboom par Q_0^s. Le dernier terme de cette intégrale a un intérêt spécial, car il constitue la quantité fictive de chaleur, qui est mise en jeu, quand la substance est dissoute dans sa solution saturée. On peut la nommer chaleur de dissolution dernière ou, à cause de son importance théorique, chaleur de dissolution théorétique ou fictive. Bakhuis Roozeboom la désigne par $Q_c^{\infty x}$.

Quand les substances sont peu solubles, il n'y a pas de raison de distinguer ces différentes sortes de chaleur de dissolution, comme les solutions diffèrent peu de l'eau. Pour ce cas simple M. Le Chatelier [1]) et M. Van 't Hoff [2]) ont déduit une formule thermodynamique qui relie la variation de solubilité par la température à la chaleur développée, lorsque la quantité moléculaire en kilogrammes du corps dissous se dépose de sa solution, c'est à dire à la chaleur absorbée pendant la solution de cette quantité. De cette formule il résulte que la solubilité augmente avec la température, si les corps se dissolvent en absorbant de la chaleur et réciproquement.

Bakhuis Roozeboom [3]) a donné une formule, admissible pour des solutions de toute concentration, par laquelle on peut calculer la chaleur de dissolution théorétique. Malheureusement il faut que l'on connaisse, pour l'employer, la tension de la vapeur de la solution qui doit être déterminée dans chaque cas.

Les auteurs se représentent la solution saturée en contact avec le sel et contenue dans un cylindre à fond perméable à l'eau et imperméable au sel. Un piston exerce sur la solution une pression égale à la pression osmotique. Il est clair que l'équilibre se forme entre la solution et le corps solide

---

1) C. R. 100. p. 50. 1885.
2) Arch. Néerl. 20. p. 53.
3) Ce Rec. 8. p. 126.

de la même manière qu'il se forme entre un liquide et sa vapeur dans le cas analogue.

On peut donc employer la formule connue:

$$AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

p indique la pression osmotique, V la somme des volumes du sel et de la solution, ∂Q est la chaleur qui doit être ajoutée, si la température est maintenue constante pendant que le volume V accroît de ∂V. Par cet accroissement de volume le piston se déplace, l'eau entre dans le cylindre et dissout du sel, tandis que le travail extérieur se produit. La chaleur absorbée pour la dissolution est la chaleur intégrale Q^x_{Co}. Comme la concentration reste la même, ∂Q est proportionnel à ∂V. Si l'accroissement de volume par la dissolution d'une quantité moléculaire du sel est indiqué par v_g, le travail extérieur est pv_g et

$$AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{-Q^x_{Co} + Apv_g}{v_g} = -\frac{Q^x_{Co}}{v_g} + Ap. \quad . \quad (2)$$

Comme $p = f(T, c)$, c'est à dire la pression osmotique est, à volume constant, une fonction de la température et de la concentration,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{VC} + \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{TV}\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_V \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

La valeur de $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ substituée dans (2) donne:

$$AT\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{VC} + \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{TV}\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_V\right\} = \frac{-Q^x_{Co}}{v_g} + Ap. \quad (4)$$

Il est facile de déduire de cette formule celle de M. VAN 'T HOFF, car en appliquant aux solutions peu concentrées la loi de GAY-LUSSAC, on a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{VC} = \frac{p}{T},$$

comme à température constante la pression osmotique est proportionnée à la concentration

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{VT} = \frac{p}{c},$$

et parce qu'aux solutions diluées on peut appliquer la loi de BOYLE

$$pv_g = RT$$

on obtient

$$\left(\frac{\partial lc}{\partial T}\right)_v = -\frac{q}{ART^2}.$$

L'équation générale (4) ne peut pas nous donner de conclusions générales sur la courbe de solubilité, car elle ne contient aucune quantité, qui soit connue dans le cas de corps très-solubles. Bien que la pression augmente avec la température et la concentration, on ne connaît pas la loi de l'accroissement.

Pour les corps, dont la solubilité varie notablement avec la température, la quantité $Q^x_{C_0}$ est aussi très-variable, et ce n'est qu'entre des limites très-resserrées de température, que l'on puisse connaître la grandeur de sa variation, parce qu'à de hautes températures la chaleur de solution et celle de dilution ne peuvent pas être déterminées avec l'exactitude désirée.

Il y a quelques années que M. VAN DEVENTER a déduit du principe de l'accroissement de l'entropie la loi d'équilibre pour des systèmes de concentration arbitraire [1]).

Cette loi (la loi de LE CHATELIER), formulée pour des solutions saturées, est exprimée ainsi: „Quand la solubilité augmente par l'accroissement de la température, la chaleur de solution est négative et réciproquement." Quand on l'applique à des substances très-solubles, il est clair que l'on doive entendre par chaleur de solution la chaleur de solution théorétique $Q_c^{\infty x}$, car elle est la chaleur latente de la transformation, si la solution saturée est en contact avec le sel solide dans un vase ouvert, et si la température varie un peu. En premier lieu les auteurs ont constaté que la

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 2. p. 92.

loi de LE CHATELIER peut être appliquée aux solutions concentrées. En second lieu ils ont examiné si l'ordre de la chaleur de solution correspond à l'ordre de la variation de solubilité, mais il parut qu'une telle règle ne peut pas être énoncée.

La chaleur de solution thérorétique $Q_{Co}^{\infty x}$ est déterminée selon une méthode, décrite dans un traité sur le bihydrate de cuivre [1]). Au moyen d'un tableau des chaleurs de dilution de solutions de différente concentration et de la chaleur de solution dans une grande quantité d'eau, on peut calculer l'effet calorique produit par la solution de quantités croissantes de sel dans une quantité déterminée d'eau. Par ces valeurs on peut calculer assez approximativement la chaleur de solution de la dernière quantité de sel. Les chaleurs de dilution sont principalement tirées des déterminations de THOMSEN, elles sont partiellement déterminées par les auteurs [2]).

Substance.	Première chaleur de solution 200 mol. H_2O q ou Q_{Co}^{∞}.	Chaleur de solution intégrale Q_{Co}^{x}.	Chaleur de solution théorétique $Q_{Co}^{\infty x}$.	Accroissement de concentration par degré Δc.	Accroissement de concentration relatif $\frac{\Delta c}{c}$.
NH_4Cl	— 3.88 cal.	— 3.75 cal.	— 3.64 cal.	0.26	0.01
KCl	— 4.44 „	— 3.84 „	— 3.85 „	0.14	0.0085
$NaCl$	— 1.18 „	— 0.475 „	(—0.23) „	0.00	0.000
$(NH_4)_2SO_4$	— 2.32 „	— 1.57 „	— 1.45 „	0.07	0.0035
$NaNO_3$	— 5.03 „	— 2.9 „	— 2.17 „	0.3	0.008
NH_4NO_3	— 6.3 „	— 4.— „	— 3.6 „	1.9	0.025
$MgSO_4$, 7 aq	— 3.8 „	— 4.1 „	— 4.3 „	0.42	0.03
$NaBr$, 2 aq	— 4.36 „	— 3.28 „	— 3.01 „	0.477	0.0106
$CuCl_2$, 2 aq	+ 3.71 „	— 0.8 „	— 3.— „	0.13	0.005
$CaCl_2$, 6 aq	— 4.34 „	— 7.55 „	— 8.4 „	8.28	0.075

On voit par ce tableau que les valeurs de $Q_{Co}^{\infty x}$ sont à peu près proportionnelles à $\frac{\Delta c}{c}$ pour les sels anhydres, excepté le nitrate d'ammonium. Quant aux sels hydratés, ils

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 5. p. 555.

2) Maandbl. voor Natuurw. 1891. 1, 2, 3.

ne montrent cette régularité que pour le sulfate de magnésium et le chlorure de calcium.

Les auteurs forment cette conclusion:

Il est prouvé que la loi de LE CHATELIER est aussi bien applicable aux sels peu solubles qu'à ceux qui sont très-solubles. Les équations différentielles de LE CHATELIER et de VAN 'T HOFF peuvent être appliquées aux corps peu solubles et elles sont affirmées entre certaines limites par les expériences. L'équation différentielle de BAKHUIS ROOZEBOOM, applicable aux sels très-solubles, est d'accord avec les expériences. Cependant aucune de ces équations n'admet d'intégration qui fournît une courbe de solubilité générale.

Le manque de proportionnalité dans plusieurs cas entre la chaleur de solution et la variation de solubilité détruit l'espérance de pouvoir construire une courbe générale.

G. J. W. B.

L'action à distance des solution aqueuses la vapeur d'eau,

PAR M. M. W. BEIJERINCK [1]).

M. BEIJERINCK a remarqué le phénomène suivant: on dépose quelques petites gouttes d'une solution sur la face interne du couvercle d'une boîte en verre, puis on sature la boîte (en y exhalant l'air des poumons) de vapeur d'eau jusqu'à ce que tout le verre soit légèrement humecté. Quelques moments après avoir fermé la boîte, il se forme des demi-sphères sèches autour des gouttes. L'auteur propose de les nommer sphères des tensions de vapeur. Contre le couvercle se montrent des cercles nettement limités, d'un rayon r,

1) Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1892 IX, p. 264.

dans lesquels le verre est sec. Si une sphère atteint le fond de la boîte, on y voit encore un petit cercle sec.

L'action dessiccatrice des gouttes s'étend même plus loin que *r*. Deux gouttes à une distance un peu plus grande que 2 *r*, montrent des cercles secs avec des renflements sur leurs segments les plus rapprochés, où se superposent les actions des deux gouttes. Evidemment la vapeur d'eau est attirée par les gouttes plus rapidement que la diffusion ne la renouvelle.

r est 10 à 15 m.m. pour des gouttes d'acide sulfurique ou de glycérine. Avec une solution de sel marin de 0.5 $^0/_0$, on obtient autour de la goutte un anneau sec large de $^1/_2$ m.m. L'acide oxalique normal donne un cercle plus grand que l'acide phosphorique normal, mais plus petit que l'acide sulfurique normal.

M. Beijerinck admet que *r* croît avec la pression osmotique et avec la tension superficielle des gouttes. Il est d'avis qu'on pourrait déterminer de cette manière la pression de la vapeur des diverses solutions et l'hygroscopicité des solides.

v. d. P.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'influence des alcalis et des acides sur la détermination de la pression osmotique au moyen des globules rouges du sang,

PAR M. H. J. HAMBURGER.

A. *Influence du bioxyde de carbone sur les globules rouges du sang.*

J'ai décrit dans le Zeitschrift für phys. Chem. Bd. VI. S. 318 une méthode pour déterminer, au moyen des globules rouges du sang, la force attractive des solutions pour l'eau (pression osmotique); un extrait de ce Mémoire se trouve dans ce Recueil T. X. p. 36.

Il me paraissait intéressant d'étudier au point de vue physiologique, s'il existe une différence (et à quel degré) entre les globules du sang artériel et ceux du sang veineux, quant à la perte d'hémoglobine par des solutions salines.

Le résultat des expériences [1]), faites dans cette direction, est en premier lieu, qu'il y a décidément une différence à

1) Sur l'influence de la respiration sur la perméabilité des globules du sang: „Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akademie v. Wetensch. Deel IX, p. 197. (1892).

cet égard entre les globules du sang artériel et ceux du sang veineux; et puis, que cette différence doit être attribuée, du moins en partie, à ce que les globules du sang veineux contiennent plus de CO_2 que ce n'est le cas avec ceux du sang artériel.

L'influence de l'acide carbonique se fait connaître très distinctement, quand on fait passer un courant de ce gaz par le sang défibriné.

La disposition des expériences fut la suivante.

Je prenais du sang de la veine jugulaire d'un cheval, et le défibrinais à l'air. Il fut partagé ensuite en deux parties A et B. Je laissais passer un courant d'acide carbonique pur pendant une demi-heure par la moitié B. Les globules de sang de A et B furent mélangés alors de la manière ordinaire avec des solutions de chlorure de sodium. Je trouvai que [1]) les globules rouges de A commencent à perdre leur matière colorante en ajoutant une solution saline de 0.56 p. c., tandis qu'ils conservent cette matière colorante avec une solution de 0.57 p. c. Pour les globules du sang B, ces solutions étaient de 0.87 p. c. et de 0.88 p. c.

J'ai cru devoir chercher l'explication de cette différence dans la modification, par l'acide carbonique, de la perméabilité des globules du sang pour l'hémoglobine. Car la perméabilité des globules augmente pour cette matière colorante sous l'influence de l'acide carbonique. Examinons ce qui arrive.

Avec une solution de chlorure de sodium de 0.56 p. c. les globules du sang de A perdent de la matière colorante; ceci n'est plus le cas avec une solution de 0.57 p. c. et davantage. Une solution de chlorure de sodium de 0.88 p. c. au contraire fait encore extravaser de l'hémoglobine des globules de B. La perméabilité pour la matière colorante est par conséquent plus grande dans ces globules de sang, que ce n'est le cas avec les globules de A.

En traitant le sang B avec un gaz indifférent, la modi-

---

1) Voir ce Recueil, T. X. p. 39.

fication de la perméabilité pour la matière colorante put être supprimée de nouveau. En laissant passer par le sang un courant de O, H ou Az, de sorte que tout l'acide carbonique était éliminé, les globules rouges ne perdirent de la matière colorante qu'avec une solution de chlorure de sodium de 0.56 p. c., tout comme c'était le cas avec les globules de A. Donc, comme on voit, la perméabilité primitive pour la matière colorante était rétablie.

Mais ce n'est pas seulement la matière colorante, dont la perméabilité peut être modifiée par l'acide carbonique, il y a encore d'autres substances du sang pour lesquelles j'ai trouvé le même résultat. C'est ainsi que sous l'influence de ce gaz, l'albumine du sérum du sang défibriné augmentait de 9 p. c., aux dépens des globules; en revanche, le sérum avait cédé 8.7 p. c. de sa teneur en chlore aux globules.

On peut pourtant rétablir la composition primitive du sérum en peu de temps, en laissant passer de l'air par le sang traité avec de l'acide carbonique.

Remarquons en passant, que ces observations tendent à attribuer à l'acide carbonique une valeur plus grande quant à la nutrition, que ce ne fut le cas jusqu'à présent. Car d'après les expériences décrites et les données qui se trouvent dans un autre Mémoire [1]), l'acide carbonique n'est pas à considérer seulement comme corps inerte; au contraire, il est en état d'entretenir un échange osmotique permanent entre les globules du sang et leur médium (plasma sanguin, sécrétion liquide de tissu).

B. *Sur l'influence des acides sulfurique et chlorhydrique sur les globules rouges du sang.*

Je me posai à présent la question suivante.

L'action décrite de l'acide carbonique est-elle à considérer comme étant de nature spécifique; ou ce corps se comporte-t-il simplement comme un acide ordinaire? En d'autres

---

1) Sur l'influence de la respiration etc. p. 208.

mots je voulais savoir, si d'autres acides aussi peuvent modifier la perméabilité des globules rouges du sang.

Je mélangeai dans ce but du sang avec de l'acide sulfurique dilué, après que les globules se furent déposés j'enlevai le liquide surnageant, et le mélangeai dans des tubes d'essai les globules de sang avec des solutions de sel marin de concentration différente; sur trois gouttes de globules je pris 20 c. c. des liqueurs salines. En même temps le sang primitif fut traité avec ces mêmes solutions de chlorure de sodium. Et qu'observa-t-on alors?

Que les globules du sang, qui avaient été exposés à l'action de l'acide, exigeaient une solution de chlorure de sodium plus forte pour ne point perdre leur matière colorante, que ceux du sang primitif. Le résultat est par conséquent en parfaite harmonie avec celui qu'on obtient avec l'acide carbonique.

La série suivante d'expériences, faites avec des quantités différentes d'acide sulfurique dilué, prouve cette conclusion.

A. 180 c.M³. de sang + 10 c.M³. d'eau.
B. „ „ „ „ + 10 „ d'acide sulfurique $^1/_{2.5}$ normal.
C. „ „ „ „ + 10 „ „ „ $^1/_5$ „
D. „ „ „ „ + 10 „ „ „ $^1/_{10}$ „
E. „ „ „ „ + 10 „ „ „ $^1/_{20}$ „

Dans le tableau suivant on peut voir l'influence exercée par l'acide sulfurique sur les globules du sang.

Tableau I.

	Acide sulfurique en gr. sur 100 cM³. du liquide (sang).	Limites pour la perte et la conservation de la matière colorante.
A.	0.	Solution de NaCl de 0.57 et 0.58 p. c.
B.	0.1088	„ „ „ „ 0.72 „ 0.73 „
C.	0.0544	„ „ „ „ 0.67 „ 0.68 „
D.	0.0272	„ „ „ „ 0.61 „ 0.62 „
E.	0.0136	„ „ „ „ 0.58 „ 0.58 „

Il suit de ces données expérimentales, que l'influence de l'acide sulfurique, quant à l'élimination de la matière colorante, est considérable et perceptible encore distinctement, quand la dilution est d'environ 1 sur 100.000. En considérant l'exactitude, avec laquelle on peut observer l'élimination de matière colorante, il y avait lieu de supposer, qu'en employant 10 c.M³. d'acide sulfurique $^1/_{20}$ normal, on pourrait encore observer l'influence exercée sur les globules du sang. Ceci est vraiment le cas. Car une solution de chlorure de sodium de 0.57 p. c. ne laissait pas sortir de matière colorante des globules du sang traités avec cet acide dilué; ceci était bien le cas au contraire avec les globules du sang A. Il en résulte par conséquent, qu'en ajoutant au sang 0.00168 p. c. d'acide sulfurique, l'influence sur les globules du sang est encore visible.

Il était à prévoir, que la dilution pourrait être encore plus grande en employant l'acide chlorhydrique dont le poids moléculaire est beaucoup plus petit que celui de l'acide sulfurique. Le tableau suivant contient les expériences avec cet acide.

A′ 180 c.M³. de sang + 10 c.M³. d'eau.
B′ „ „ „ „ + 10 „ d'acide chlorhydrique $^1/_{20}$ norm.
C′ „ „ „ „ + 10 „ „ „ $^1/_{40}$ „
D′ „ „ „ „ + 10 „ „ „ $^1/_{80}$ „

Tableau II.

	Acide chlorhydrique en gr. sur 100 cM³. de liquide (sang).	Limites pour la perte et la conservation de la matière colorante.
A′	0.	Solution de NaCl de 0.66 et 0.67 p. c.
B′	0.0101	„ „ „ „ 0.68 „ 0.69 „
C′	0.00505	„ „ „ „ 0.67 „ 0.68 „
D′	0.00252	„ „ „ „ 0.65 „ 0.66 „

Il suit de ces données, que de l'acide chlorhydrique de 0.00252 p. c. (c. à. d. de 1 sur $^{100}/_{0.00252}$ ou de 1 sur environ

40.000) ajouté au sang, exerce encore de l'influence sur la conservation de la matière colorante des globules du sang.

La perméabilité des globules du sang pour la matière colorante est par conséquent modifiée par des acides dans le même sens que par le bioxyde de carbone. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique se comportent encore comme l'acide carbonique, pour ce qui regarde la perméabilité pour les corps albuminoïdes et les chlorures.

C. *Influence d'alcali sur les globules rouges du sang.*

Il me semblait qu'il y aurait de l'intérêt d'étudier aussi l'influence d'une lessive de potasse sur les globules rouges du sang. Les expériences furent exécutées de la même manière que celles qui ont été données ci-dessus.

Afin de faciliter l'aperçu comparatif, je publie ici une série d'expériences, faites avec le même sang dont je m'étais servi dans les expériences avec de l'acide sulfurique, décrites antérieurement. Sans entrer dans des détails, je réunis dans le tableau suivant les expériences faites avec de la potasse caustique.

A″ 180 c.M.³ de sang + 10 cM³. d'eau.
B″ „ „ „ „ + 10 „ de potasse caustique 1/5 norm.
C″ „ „ „ „ + 10 „ „ „ „ 1/10 „
D″ „ „ „ „ + 10 „ „ „ „ 1/20 „
E″ „ „ „ „ + 10 „ „ „ „ 1/40 „

Tableau III.

	KOH en gr. sur 100 c.M³. de liquide (sang).	Limites pour la perte et la conservation de la matière colorante.
A″	0.	Solution de NaCl de 0.57 et 0.58 p. e.
B″	0.0622	„ „ „ „ 0.51 „ 0.52 „
C″	0.0311	„ „ „ „ 0.53 „ 0.54 „
D″	0.0155	„ „ „ „ 0.55 „ 0.56 „
E″	0.00775	„ „ „ „ 0.56 „ 0.57 „

Ce tableau nous apprend, qu'après la réaction de la potasse sur le sang, les globules perdent de la matière colorante dans une solution de chlorure de sodium plus faible, que ne le fait le sang primitif. Nous trouvâmes justement le contraire après la réaction des acides. L'influence se manifeste encore, quand l'alcalinité du liquide, dans lequel les globules du sang se trouvent, est augmentée de 0.00775 p. c. (ce qui correspond avec 1 p. de KOH sur 12.900 p. de sang). La perméabilité des globules rouges pour les corps albuminoïdes et les chlorures métalliques est modifiée par l'alcali dans le même sens que pour la matière colorante.

Observons encore, que les globules de sang modifiés par les acides ou les alcalis suivent encore [1]) les lois des coëfficients isotoniques; en d'autres termes, quand les globules commencent à perdre leur matière colorante, par suite de l'action de l'acide sulfurique dilué, dans une solution de chlorure de sodium de 0.68 p. c., tandis que ceci avait lieu avant cette action dans une solution du chlorure de 0.58 p. c., les globules de sang traités avec de l'acide sulfurique commenceront de même à perdre de leur matière colorante dans des solutions d'autres sels qui sont isotoniques avec une solution de chlorure de sodium de 0.68 p. c.

D. *Les modifications effectuées dans les globules rouges sous l'influence de la potasse, peuvent-elles être supprimées par de l'acide et réciproquement?*

Je traitai un problème analogue lors de mes recherches sur l'influence du bioxyde de carbone sur les globules rouges. Je me posai alors la question, si les modifications, produites par l'acide carbonique dans globules du sang, peuvent être supprimées en eliminant ce gaz. Cette élimination pouvait être effectuée simplement en faisant passer un gas indifférent par le liquide. Mais le cas présent n'est pas si simple. Car l'alcali ajouté d'abord est à neutraliser avec

1) Voir »Verslagen en Mededeelingen" enz. Dl. X (1892) p. 354.

beaucoup de soin, afin qu'il ne fonctionne plus. Le même cas se présente avec le sang modifié par un acide. On laissa séjourner cinq réservoirs A, B, C, D et E, contenant chacun 180 c.M³. de sang de cheval. Après déposition des globules, on sépara 100 c.M³. du sérum de A, et on y ajouta 10 c.M³. d'une solution de potasse caustique $^1/_{10}$ norm., de même que 10 c.M³. d'une solution d'acide sulfurique $^1/_{10}$ norm. On mélangea d'une manière analogue:

100 c.M³.	sérum	de	B	avec	10 c.M³.	de	potasse caustique	$^1/_{10}$	norm.
100 „	„	„	C	„	„	„	d'acide sulfurique	„	„
100 „	„	„	D	„	„	„	de potasse caustique	„	„
100 „	„	„	E	„	„	„	d'acide sulfurique	„	„

On mêla les cinq mélanges avec les globules du sang correspondants (± 80 cM³.), on agita, et on laissa ensuite à ces globules de nouveau le temps de se déposer. On ajouta alors à 100 c.M³. du liquide (au-dessus du dépôt de globules) de D, 10 c.M³. d'acide sulfurique $^1/_{10}$ norm., et à 100 c.M³. du liquide surnageant E, 10 c.M³. d'une lessive de potasse $^1/_{10}$ norm. Cela étant fait, on secoua de nouveau les deux mélanges avec leurs globules, et on examina enfin les globules de A, B, C, D et E au moyen de solutions de chlorure de sodium. Les expériences et leurs résultats sont réunis dans le tableau IV.

A. 180 c.M³. de sang, mélangés avec 10 c.M³. d'une lessive de potasse $^1/_{10}$ norm. et 10 c.M³. d'acide sulfurique $^1/_{10}$ norm.

B. 180 c.M³. de sang, mélangés avec 10 c.M³. d'une lessive de potasse $^1/_{10}$ norm.

C. 180 c.M³. de sang, mélangés avec 10 c.M³. d'acide sulfurique $^1/_{10}$ norm.

D. 180 c.M³. de sang, mélangés d'abord avec 10 c.M³. d'une lessive de potasse $^1/_{10}$ norm. (voir B); après l'action de l'alcali on le neutralisa avec 10 c.M³. d'acide sulfurique $^1/_{10}$ norm.

E. 180 c.M³. de sang, mélangés d'abord avec 10 c.M³. d'acide

sulfurique $^1/_{10}$ norm. (voir C); après l'action de l'acide on ajouta 10 c.M^3. d'une lessive de potasse $^1/_{10}$ norm. pour neutraliser le liquide.

Tableau IV.

	Limites pour la perte et la conservation de la matière colorante.
A.	Solution de NaCl de 0.58 et 0.59 p. c.
B.	" " " " 0.53 " 0.54 "
C.	" " " " 0.66 " 0.67 "
D.	" " " " 0.58 " 0.59 "
E.	" " " " 0.59 " 0.60 "

On peut déduire de ce tableau, que les globules étant traités avec de l'alcali (traitement par lequel les limites pour la perte et la conservation de la matière colorante sont abaissées de 0.58 et 0.59 à 0.53 et 0.54), on peut faire remonter les limites à 0.58 et 0.59 par neutralisation avec la quantité équivalente d'acide (voir D). Les globules étant traités avec un acide (voir C), on voit monter les limites jusqu'à 0.66 et 0.67, mais baisser de nouveau à 0.59 et 0.60, quand on ajoute au sang la quantité équivalente d'alcali (voir E).

Comme on le voit, la réaction d'alcali et d'acide sur les globules du sang représente, pour ainsi dire, une transformation réversible. C'est le même phénomène que nous avoins déjà observé dans l'action de l'acide carbonique. La réversibilité se montrait alors non seulement en étudiant les globules, mais de même en étudiant le sérum. Le même cas se présente ici [1]).

E. *Détermination de la force attractive pour l'eau (tension osmotique) de liquides alcalins et acides.*

J'ai décrit dans le Zeitschrift für phys. Chemie, VI, p. 322 une méthode pour déterminer la tension osmotique. (force

1) Verslagen en Mededeelingen. Dl. X, p. 363 (1892).

attractive pour l'eau) de solutions au moyen des globules rouges du sang. Le chemin suivi est celui-ci: Des quantités égales du liquide en question, p. e. 10 c.M³., sont versées dans des tubes d'essai, on y ajoute des quantités différentes d'eau et on agite. On ajoute ensuite à ces mélanges 3 gouttes de sang défibriné, on agite de nouveau et on laisse les globules se déposer. On observera alors p. e., que dans les mélanges de 10 c.M³. de liquide et 2 c.M³. d'eau, de 10 cM³. de liquide et 2.25 c.M³. d'eau, et de 10 c.M³. de liquide et 2.5 c.M³. d'eau, le liquide surnageant les globules du sang, est incolore, tandis que dans le mélange 10 c.M³. de liquide et 2.75 c.M³. d'eau, le liquide est coloré un peu en rouge, davantage dans le mélange 10 cM³. de liquide + 3 cM³. d'eau. Dans le mélange 10 c.M³. de liquide + 3.25 cM³. d'eau cette coloration devient enclore plus intense, etc. En ajoutant maintenant en même temps 3 gouttes de sang à 10 cM³. de solutions différentes d'azotate de potassium, on trouvera dans ce cas aussi une solution dans laquelle les globules rouges commencent justement à perdre leur matière colorante. Supposons que cette solution soit de 1.05 p. c., alors la force attractive pour l'eau ou la pression osmotique du mélange de 10 c.M³. du liquide à examiner + 2.75 c.M³. d'eau est égal à celui d'une solution d'azotate de potassium de 1.05 p. c.; par conséquent la pression osmotique du liquide à examiner sera égale à celle d'une solution d'azotate de potassium de $\frac{10 + 2.75}{10} \times 1.05\ \% = 1.33\ \%$.

Dans les deux séries de solutions on faisait usage des mêmes globules de sang. Ceci n'est cependant plus le cas, quand un des liquides a une réaction alcaline ou acide et l'autre une réaction neutrale. Car il est démontré sous B et C (voir antérieurement), que les globules rouges subissent des modifications importantes sous l'influence d'un acide ou d'un alcali. On peut s'en faire un idée par les exemples suivants. Supposons qu'on se soit posé le problème de déterminer la force attractive pour l'eau des trois mélanges suivants:

a. 100 c.M³. de sérum + 20 c.M³. d'eau.
b. 100 „ „ „ + 20 „ d'une lessive de potasse $^1/_{10}$ norm.
c. 100 c.M³. de sérum + 20 „ d'une lessive de potasse $^1/_{20}$ norm.

On prend de chacun de ces trois mélanges 9 fois la quantité de 5 c.M³., on les dilue respectivement avec 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.75, 3 et 3.25 c.M³. d'eau. On ajoute à chaque quantité trois gouttes du sang défibriné primitif. On observe alors, que dans les expériences *a*, le mélange de 5 c.M³. de sérum avec 1.25 cM³. d'eau s'est coloré un peu, ce qui n'est pas le cas pour le mélange 5 c.M³. de sérum et 1 c.M³. d'eau. On observe encore que dans *b* le liquide se colore, quand on dilue 5 c.M³. de sérum avec 2.75 c.M³. d'eau, mais que ce n'est pas ainsi en diluant avec 2.5 c.M³. d'eau; enfin, que dans *c* un peu de matière colorante se dissout dans le liquide en diluant 5 c.M³. de sérum avec 2.5 c.M³. d'eau, mais pas en diluant avec 2.25 c.M³. d'eau. Les globules du sang primitif perdent quelque matière colorante dans une solution de chlorure de sodium de 0.64 p. c. (donc isotonique avec une solution d'azotate de potassium de $0.64 \frac{101}{58.5} = 1.105$ p. c.), mais pas dans une solution du chlorure de 0.65 p. c.; on pourrait être porté à déduire de ces résultats numériques que,

le sérum *a* avait une force attractive pour l'eau de $\frac{5+1.125}{5} \times 1.105 = 1.34$,

le sérum *b* „ „ „ „ „ „ „ $\frac{5+2.625}{5} \times 1.105 = 1.67$,

le sérum *c* „ „ „ „ „ „ „ $\frac{5+2.375}{5} \times 1.105 = 1.62$.

Les grandes différences, quant au pouvoir attractif pour l'eau, peuvent-elles être expliquées par la force attractive pour l'eau du KOH ajouté dans *a*, *b* et *c*.

Tâchons d'en déterminer la grandeur. Une litre d'une

solution de potasse caustique $^1/_{10}$ norm. contient 5.6 gr. de KOH; par conséquent 20 c.M³. contiennent $\frac{20}{1000} \times 5.6 = 0.112$ gr. de KOH. Cette quantité se trouve dans (100 + 20) c.M³. de sérum *b*. Ce sérum contient donc $0.112 \times \frac{100}{120} = 0.0933$ p.c. de KOH. Cette quantité correspond, quant à la force attractive pour l'eau, à une solution de $KAzO_3$ de $0.0933 \times \frac{101}{56} \times \frac{1}{3} =$ $= 0.0501$ p. c. (56 représente le poids moléculaire de KOH; 101 celui de $KAzO_3$). Il en résulte que le KOH participe pour 0.05 dans la force attractive du sérum *b* pour l'eau. Cette force n'est que de 0.025 pour le sérum *c*.

Ces deux nombres ne peuvent pas expliquer les différences $1.67 - 1.34 = 0.33$ et $1.62 - 1.34 = 0.28$. Mais l'explication se trouve dans le fait, que les globules du sang dans les sérums *a*, *b* et *c* ont une composition très différente. Je démontrerai de deux manières différentes que ceci est vraiment la cause des grandes différences.

1. On prépara d'abord la solution de chlorure de sodium isotonique avec le sérum primitif non dilué. On mêla 100 c.M³. de cette solution de 0.948 p. c. avec. 20 c.M³. d'eau, afin d'avoir un liquide isotonique avec le sérum *a*. Et pour avoir les liquides isotoniques avec les sérums *b* et *c*, on mélangea la solution de chlorure de sodium de 0.948 p. c. une fois avec 20 cM³. d'une lessive de potasse $^1/_{10}$ norm., et une autre fois avec 20 c.M³. d'une lessive de potasse $^1/_{20}$ norm. De ces trois solutions de chlorure de sodium (diluées respectivement avec 20 c.M³. d'eau, 20 c.M³. de potasse caustique $^1/_{10}$ norm., et 20 c.M³. de potasse caustique $^1/_{20}$ norm.) on prit 9 fois 5 c.M³. et dilua les portions avec 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.75, 3 et 3.25 c.M³. d'eau. Les résultats furent précisément les mêmes que ceux, que j'avais obtenus en travaillant avec les sérums *a*, *b* et *c*. La première solution de chlorure de sodium se colora, quand 5 c.M³. de cette solution avaient été mélangés avec 1.25 c.M³.

d'eau. Pour la deuxième solution du chlorure (contenant de la potasse caustique) les globules de sang commencèrent à perdre leur matière colorante dans le mélange de 5 c.M³. de la solution et 2.75 c.M³. d'eau ; pour la troisième solution du chlorure (contenant de même KOH) ceci était le cas dans le mélange de 5 c.M³. de la solution et 2.5 c.M³. d'eau.

2. La seconde méthode que j'appliquai était la suivante. J'ajoutai à 50 c.M³. du sérum *b* 10 c.M³. d'acide chlorhydrique $^1/_{10}$ norm., et à 50 c.M³. du sérum *c* 10 c.M³. d'acide chlorhydrique $^1/_{20}$ norm.; je déterminai alors la quantité d'eau avec laquelle 5 c.M³. des deux mélanges devaient être dilués, pour que le liquide commençât à se colorer. Je trouvai, que pour le mélange 5 c.M³. du sérum *b* et 0.75 c.M³. d'eau, les globules perdaient de leur matière colorante; mais qu'au contraire 5 c.M³. du sérum *b* + 0.5 c.M³. eau ne réagissaient pas dans ce sens.

Les mélanges respectifs étaient pour le sérum *c*: 5 c.M³. du sérum *c* + 0.5 c.M³. d'eau, et 5 c.M³. du sérum *c* + 0.25 c.M³. d'eau. On peut calculer de ces données la force attractive du sérum *b* pour l'eau:

$$\frac{5+0.625}{5} \times \frac{0.65+0.64}{2} \times \frac{101}{58.5} = 1.25,$$

et celle du sérum *c*:

$$\frac{5+0.375}{5} \times \frac{0.65+0.64}{2} \times \frac{101}{58.5} = 1.195.$$

Mais une partie des valeurs 1.25 et 1.195 doit être attribuée aux sels formés par la potasse et l'acide chlorhydrique. Suivant les lois connues de M. De Vries, pour les coëfficients isotoniques, la force attractive pour l'eau du sel formé dans le sérum *b* est égale à $3 \times 0.05 = 0.15$ et celle du sel formé dans le sérum *c* égale à $3 \times 0.025 = 0.075$. Les nombres 1.25 et 1.195, trouvés tantôt, sont par conséquent à changer en $1.25 - 0.15 = 1.1$ et $1.195 - 0.075 = 1.12$.

Mais on n'a pas encore tenu compte de la dilution des 50 c.M³. avec 10 c.M³. de liquide (acide chlorhydrique dilué),

de sorte que la force attractive pour l'eau de sérum *b*, dépourvu d'alcali, devient $\frac{50+10}{50} \times 1.1 = 1.32$ et du sérum *c*, dépourvu d'alcali : $\frac{50+10}{50} \times 1.12 = 1.34$.

Ces nombres coïncident parfaitement avec ceux qui ont été trouvés pour le sérum *a*, à savoir 1.34.

La dernière méthode s'applique avec succès à la détermination de la force attractive pour l'eau (pression osmotique) de liquides alcalins ou acides. On n'a qu'à neutraliser le liquide alcalin ou acide et à déterminer la pression osmotique de ce liquide. Mais le nombre trouvé ainsi, doit encore subir une modification. En premier lieu, on doit en soustraire la force attractive pour l'eau de l'alcali ou de l'acide ajouté, et cela étant fait, on doit tenir compte du fait, que le liquide est dilué par suite de l'addition de la solution ajoutée pour la neutralisation.

RÉSUMÉ.

Les pages précédentes se laissent résumer ainsi.

1. Les acides et les alcalis modifient la perméabilité des globules rouges du sang pour des matières constituantes différentes.

2. Les acides et les alcalis réagissent en sens inverse.

3. L'action d'un acide peut être neutralisée par un alcali et inversement.

4. La perméabilité des globules de sang pour de l'hémoglobine est modifiée de la manière suivante. Les globules perdent leur matière colorante par l'action des acides dans une solution de chlorure de sodium plus forte qu'a-

vant cette action; ils conservent leur matière colorante après l'action d'un alcali dans une solution de chlorure de sodium plus diluée qu'avant cette action.

C'est ainsi que les globules de sang primitifs (c. à d. ceux, sur lesquels les acides ou les alcalis n'ont pas encore agi) commencent à perdre leur matière colorante dans une solution de chlorure de sodium de 0.58 p. c., tandis qu'après l'action d'un acide dilué cela n'arrivera que dans une solution de chlorure de sodium de 0.67 p. c., et après l'action d'un alcali dilué dans une solution saline de 0.51 p. c.

5. Quand on détermine la force attractive pour l'eau (pression osmotique) sans tenir compte des faits énumérés dans 4, les résultats seront tout-à-fait faux.

6. On peut éviter ces fautes en neutralisant avec soin la solution acide ou alcaline, et en déterminant la force attractive pour l'eau du liquide neutralisé. On doit cependant soustraire encore du nombre trouvé, la force attractive pour l'eau de l'alcali ou de l'acide employé pour la neutralisation, et on doit encore tenir compte de la dilution par suite de cette opération.

La constitution du chlorure de chaux élucidée par la dissociation de ce composé,

PAR M. J. MIJERS.

En étudiant dans les mémoires originaux les recherches faites pour établir la constitution du clorure de chaux solide, j'ai acquis la conviction qu'on n'a pas été sur la bonne voie, qui mène au but.

Ce composé remarquable a été l'objet de nombreuses recherches, parmi lesquelles celles de M.M. KRAUT et LUNGE figurent, à mon opinion, en premier lieu. Le premier à fait connaître la décomposition du chlorure par un courant de CO_2, à l'aide duquel ce composé perd la majeure partie de son chlore, en se transformant en $CaCO_3$. Cette réaction est attribuée par M. KRAUT à l'action simultanée de CO_2 et de Cl_2O sur le chlorure de calcium. Selon lui, le CO_2 met d'abord en liberté l'oxyde de chlore de l'hypochlorite, et ensuite ces deux gaz attaquent le chlorure de calcium qu'ils transforment en $CaCO_3$, en libérant le chlore. M. KRAUT a confirmé cette opinion par des recherches dans lesquelles il fit passer un courant de CO_2 et de Cl_2O sur un mélange de $Ca(OH)_2$ et de $CaCl_2$. Le chlorure de chaux serait donc un mélange selon les molécules de $CaCl_2$ et de $Ca(ClO)_2$.

M. LUNGE, défenseur de la formule d'Odling, en répétant ces expériences réussit à découvrir une nouvelle matière blanchissante, en menant un courant de Cl_2O sur du chlorure

de calcium hydraté. La manière de préparation de cette matière, qu'il croit identique avec le chlorure de chaux, exclut la présence de $Ca(OH)_2$ et M. Lunge en tire la conclusion que le chlorure de chaux ne contient cet hydrate que par accident. Il a confirmé cette opinion par d'autres recherches qui prouvent que l'hydrate de chaux n'entre dans le chlorure de chaux que dans des proportions très variables.

La nouvelle matière blanchissante se comportait à peu près comme le chlorure de chaux par rapport à un courant de CO_2. Toutefois la réaction exigeait une température plus élevée, et la quantité de Cl_2O, contenue dans le mélange de gaz, était plus considérable.

Si je cite les recherches, exécutées par le chimiste anglais M. Trant o'Shea, c'est parce qu'un chimiste aussi savant que M. Lunge, y a, à ma surprise, cherché l'appui pour ses vues sur la constitution du chlorure de chaux. O'Shea détermina d'abord la chaux totale et la chaux libre dans six étalons de chlorure, préparés par lui-même et dans quatre il trouva une molécule de $Ca(OH)_2$ pour une molécule de $CaCl_2$ et de $Ca(OCl)_2$, et dans les deux autres trois molécules de $Ca(OH)_2$ pour deux molécules des sels nommés. C'est bien une relation variable, mais point arbitraire.

Il essaya ensuite d'isoler le principe blanchissant, en extrayant rapidement le chlorure de chaux par l'alcool absolu, afin d'éloigner de chlorure de calcium. Il obtint de cette manière une substance qui contenait à peu près autant de chlore actif qu'exige la formule $CaOCl_2$ donnée par Odling.

D'après ce qu'on sait de la réaction de l'alcool sur le chlorure de chaux, on peut juger et condamner d'avance les expériences du chimiste anglais. Je les ai pourtant répétées et j'ai obtenu des résultats tout à fait différents. Une partie du chlore actif, à peu près 2 %, est dissoute par l'alcool, environ la moitié est enlevée par ce liquide sous forme d'oxygène, tandis que plus de 36 % du chlore total est enlevé sous forme de $CaCl_2$. Naturellement le residu diffère beaucoup dans sa composition de la formule $CaOCl_2$.

Par des observations diverses, mais surtout par l'étude des altérations que le chlorure de chaux subit sous la cloche de l'exsiccateur, j'étais mené à l'opinion que l'étude de la dissociation du chlorure de chaux nous livrerait le secret de la constitution de ce composé.

J'ai employé dans ces expériences deux appareils dont l'un me permit de mesurer la tension du produit gazeux à des températures différentes, et l'autre de l'analyser. Voici le tableau de mes observations quant à la tension.

B signifie l'indication du baromètre, H la hauteur du mercure dans le manomètre et T la température du bain-marie dans lequel étaient plongés les ballons qui contenaient la substance à dissocier.

Au commencement de l'expérience	T = 14° C.	B = 746	H = 728
quand la température avait atteint	T = $38^1/_2$	"	H = 704
après $^1/_2$ heure	"	"	H = 695
" 1 "	"	"	H = 693
" 2 heures	"	"	H = $687^1/_2$
" 3 "	T = $38^1/_3$	"	H = 688
" 4 "	T = $38^1/_2$	B = $746^1/_2$	H = $687^1/_2$
" 5 "	T = $38^1/_3$	"	H = 687
" 6 "	T = 40	"	H = 685
" 7 "	T = $38^1/_2$	"	H = 685

Je cessai alors de chauffer et après un refroidissement de douze heures je notais

T = 13° C. B = 737 $^1/_2$ H = 718.

Les produits de la dissocation s'étaient donc combinés pendant le refroidissement.

Pour savoir si la tension de dissociation observée avait déjà atteint le maximum à la température donnée, j'ai tenu le bain-marie pendant vingt-trois heures à la température d'environ $37^1/_2$° C. et j'observais une tension de 72 m.M. qui ne changeait pas durant les trois dernières heures.

La température fut ensuite portée à environ 50° C.

	T = 50	B = 743	H = 650
après $^1/_2$ heure	„	B = 744	H = 645
„ 2 heures	T = $49^1/_2$	B = 745	H = 645
„ 3 „	T = 50	B = $745^1/_2$	H = $643^1/_2$
„ 4 „	„	B = $746^1/_2$	H = 641
„ $5^1/_2$ „	„	B = 747	H = 640
„ $6^1/_4$ „	T = $50^1/_2$	B = 748	H = 635
„ 7 „	T = $49^3/_4$	B = $748^1/_2$	H = 636
„ 8 „	T = $48^1/_2$	B = $749^1/_2$	H = $637^1/_2$
„ 9 „	T = $50^1/_4$	B = 750	H = 631
„ 10 „	„	B = $750^1/_2$	H = 630.

La tension de dissociation s'approche ici encore lentement d'un maximum. Après un refroidissement pendant environ douze heures, je trouvais aussi cette fois la tension à peu près égale à celle du commencement de l'expérience. C'est encore le cas, quand la température du bain-marie est portée à environ 64° C.

Mais quand la température atteint 70° à 71° C. la dissociation, étant à la fois un peu plus rapide, change de qualité, car, après le refroidissement pendant plus de douze heures, la tension dans l'appareil était restée plus grande qu'au commencement.

Au commencement	T = 15° C.	B = 758	H = 723
après le refroidissement	T = 10°	B = 754	H = 691.

Le produit gazeux ne s'était donc plus combiné totalement avec la matière solide.

C'était à prévoir d'après les résultats obtenus, — la tension après $8^1/_4$ heures de réchauffement à 71° C. étant 148 mM., — que la tension serait très grande à 100° C. Elle surpassait dans l'espace d'une heure celle de l'atmosphère, et après le refroidissement elle s'élevait encore à 260 m.M. La tension dans l'appareil avait été au commencement 17 m.M., la température étant chaque fois 15° C.

Le produit gazeux ne contenait point de Cl_2O dans les

expériences prises à des températures *sous* 70° *C.* A cette température, Cl_2O était présent pour 1.67 %, à 80° C. pour 2.17 % et la quantité montait avec la température.

Enfin je décomposais dans le vide une quantité pesée de chlorure de chaux, en maintenant la température pendant un quart d'heure à 150° C. Le produit gazeux fut contraint de passer par une quantité connue du liquide, recommandé par M. Lunge pour l'évaluation de Cl_2O dans le chlore. Voici les données d'une des deux expériences que j'ai effectuées et qui s'accordent très bien entre elles. 2.406 G. de chlorure de chaux contenant chlore actif 36.28 %

„ total	38.8	„
chlorate de calcium	0.8	„
chaux totale	52.81	„
(par conséquent chaux libre	12.38	„)
et eau	17.99	„ [1])

furent introduits dans le ballon de l'appareil. Le produit gazeux devait traverser 54 c.M³. HCl + KI dont 10 c.M³. = = 4.8 c.M³. $^1/_{10}$ NaOH, et après l'expérience 10 c.M³. de ce liquide titraient 8.5 c.M³: $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ et 4.4 c.M³. $^1/_{10}$ NaOH. Le volume de l'appareil jusqu'au liquide était à peu près 300 c.M³., la température de la partie qui se trouvait hors du bain environ 25° C., et la tension dans l'appareil 21 m.M.

Je déterminai par pesée directe la perte que la substance avait subie par la décomposition. Elle s'élevait à 0.588 G. Le résidu dans le ballon ne contenait point de trace de chlore actif et avait la composition suivante:

$CaCl_2$	62.85	%
$Ca(OH)_2$	26.6	„
$Ca(ClO_3)_2$	4.1	„
Eau	6.45	„

On calcule de ces données que la quantité nommée

---

1) Ce chlorure de chaux ne contenait que des traces d'autres sels de calcium.

de chlorure de chaux a perdu dans cette expérience

Eau	0.3156 G.
chlore libre	0.1472 „
oxyde de chlore	0.0094 „
du gaz resté dans l'appareil	0.0200 „
total	0.4922 G.

Il y a ainsi une différence de 0.0958 G. entre la perte, trouvée par pesée directe et la perte calculée ci-dessus. M. Lunge a déjà montré que le chlorure de chaux perd de l'oxygène à de hautes températures, et des expériences, exécutées par moi à ce dessein, à la température de l'expérience discutée au moment, ont confirmé ce résultat. Ce fait rend compte de la différence désignée. Quand on néglige la petite quantité de Cl_2O, la réaction peut être formulée par l'équation:

$$14\ Cl_2Ca(OH)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 11\ CaCl_2 + 2\ Ca(HO)_2 + 2\ Cl_2 + \\ + 3\ O_2 + 12\ H_2O.$$

J'ai soumis aux mêmes procédés la matière blanchissante que M. Lunge nous a fait connaître.

J'introduisis dans l'appareil de dissociation 2.238 G. du composé qui contenait 29.97 parties de chlore actif pour 100 p. de CaO ou 10.8 % de chlore actif. Voici le tableau pour l'expérience, exécutée à environ 60° C.

Au commencement	T = 12° C.	B = 754.5	H = 745
Quand	T = 62	„	H = 675
après 5 minutes	T = 62 2/3	„	H = 625
„ 15 „	T = 60	„	H = 596
„ 23 „	„	„	H = 575
„ 32 „	„	„	H = 555
„ 42 „	„	„	H = 537
„ 86 „	„	„	H = 490
„ 140 „	T = 57	„	H = 477
„ 260 „	T = 60 3/4	B = 754.7	H = 453
„ 392 „	T = 60	„	H = 451
„ 452 „	T = 61	B = 755	H = 446

Après soixante heures de refroidissement

$T = 8°$ $B = 764.9$ $H = 571$

Il n'est pas question ici de dissociation normale, c'est plutôt une décomposition, et c'est aussi le cas à de plus basses températures. **Pourtant le produit gazeux ne contenait jamais,** *quelle que fût la température de l'expérience,* **de l'oxyde de chlore.**

La décomposition dans le vide fut effectuée cette fois à 160° C. 1.654 G. de la matière furent introduits dans le ballon. La composition de la matière était comme suit:

$CaCl_2$	71.46 %	ou 45.79 % chlore total
oxygène actif	2.44 „	ou Cl actif 10.8 %
$Ca(ClO_3)_2$	0.45 „	
Eau	25.65 „	

Le produit gazeux passa cette fois par 50 c.M³. HCl + Kl. dont 10 cM³. = 9.4 c.M³. $^1/_{10}$ NaOH. Après l'expérience 10 c.M³. exigeaient 3.4 cM³. $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ et 9.4 c.M³. $^1/_{10}$ NaOH. La tension dans l'appareil était de 10 m.M. et la température de la partie de l'appareil hors du bain 40° C.

La perte en poids du ballon s'élevait à 0.195. Le résidu dans le ballon ne contenait plus de chlore actif et sa composition fut trouvée:

$CaCl_2$	71.84 %
$Ca(ClO_3)_2$	4.1 „
chaux libre comme CaO	3.86 „
Eau	20.2 „

On calcule de ces chiffres que la perte, trouvée par pesée directe et la perte calculée sont à peu près égales et qu'il n'y a point d'oxygène dans le produit gazeux de décomposition.

Je me crois en droit d'après ces résultats:

1°. de déclarer le chlorure de chaux non identique avec la matière blanchissante de M. LUNGE;

2°. d'attribuer au chlorure de chaux la formule $Cl_2Ca(OH)_2$ c'est à dire que c'est une combinaison du chlore avec de l'hydrate de calcium, et à la matière blanchissante la formule $OCaCl_2$;

3°. d'énoncer qu'il n'est possible qu'à de très basses températures de préparer un chlorure de chaux tout à fait exempt de chaux libre.

Hoorn, Juin 1892.

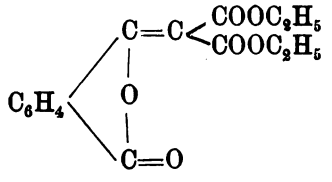
L'acide orthocyanobenzoïque et sa formation par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle,

PAR M.M. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Dans notre mémoire sur l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur la phtalimide [1]), nous avons remarqué, que la formule de ce corps était encore incertaine. Plusieurs observations semblaient indiquer, qu'on devrait lui donner la formule dissymétrique

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C{=}AzH \\ C{=}O \end{matrix} > O \quad .$$

Parmi celles-ci nous mentionnons en premier lieu les recherches de M. WISLICENUS [2]). Ce savant, en faisant agir de l'ammoniaque sur l'éther phtalylmalonique, a obtenu la phtaldiamide et la phtalimide. Il a démontré en outre, que l'on doit donner à cet éther la formule



1) Ce Recueil X, p. 4.

2) Annalen der Chemie, 242, p. 40.

Il en résulte, qu'on doit considérer également l'imide et la diamide de l'acide phtalique comme des combinaisons dissymétriques. Les expériences de M. SANDMEIJER [1]) peuvent être citées en faveur de cette interprétation. Au moyen de la réaction qu'il a trouvée, M. SANDMEIJER tâcha de préparer de l'acide anthranilique, l'acide orthocyanobenzoïque. Il ne réussit pas à isoler cette dernière substance à l'état pur; il obtint de la phtalimide, d'après son avis un produit de transformation de l'acide orthocyanobenzoïque. Selon M. LIEBERMANN [2]) il s'agit dans ce cas d'une transposition intramoléculaire

$$C_6H_4<\begin{matrix} C\equiv O \\ C\equiv OH \\ C\equiv Az \end{matrix} \text{ devient } C_6H_4<\begin{matrix} C=O \\ >O \\ C=AzH \end{matrix} .$$

Il nous semblait, que l'on pourrait peut-être obtenir quelques données concernant la formule de la phtalimide en étudiant l'action de l'ammoniaque caustique sur le chlorure de phtalyle. Si la phtalimide ordinaire se forme dans ce cas, ainsi qu'on l'admet quelquefois [3]), ce serait encore un argument en faveur de la formule dissymétrique de la dernière substance, puisqu'on peut admettre avec assez de certitude que la formule dissymétrique doit être appliquée au chlorure. On ne pouvait cependant pas considérer la formation de la phtalimide ordinaire comme établie, puisque la littérature mentionne aussi des expériences contradictoires. M. KUHARA [4]) par exemple, en faisant agir de l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle, et en ajoutant ensuite au liquide un excês d'acide chlorhydrique, constata la formation d'une substance possédant il est vrai, la composition de la phtalimide, mais se liquéfiant à 192° (le point de fusion de la phtalimide ordinaire est situé près de 230°).

---

1) Berliner Berichte, **18**, p. 1499.
2) Berliner Berichte, **19**, p. 2283.
3) GRAEBE et PICTET, Berliner Berichte, **17**, p. 1173.
4) Americ. Chem. Journ., **3**, p. 26.

Il ne parvint pas à préparer de nouveau cette substance. M. AUGER [1]), en s'occupant d'une recherche des chlorures de quelques acides bibasiques, a fait évaporer sur de l'acide sulfurique une solution de chlorure de phtalyle dans un excès d'ammoniaque caustique; il a obtenu de cette manière une combinaison, à laquelle il donne la formule

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C{=}(AzH_2)_2 \\ \\ C{=}O \end{matrix} > O \quad .$$

En dissolvant cette substance dans de l'eau, et en ajoutant à la solution de l'acide chlorhydrique, il sépara un corps isomère à la phtalimide ordinaire; il se liquéfie à 145°; après s'être solidifié ensuite, il fond de nouveau à la même température que la phtalimide connue depuis longtemps.

Les résultats que nous avons obtenus par l'action de l'ammoniaque caustique sur le chlorure de phtalyle peuvent être résumés comme suit. Dans cette réaction il se forme une substance qui possède des propriétés acides. Elle a la même composition que la phtalimide et se liquéfie entre 180° et 190°, selon la rapidité avec laquelle on chauffe; la substance se solidifie ensuite, en se transformant en phtalimide ordinaire. Elle se dissout dans les alcalis et décompose les carbonates et les acétates des alcalis et des terres alcalines avec production de combinaisons solubles dans l'eau; en ajoutant de l'acide chlorhydrique à ces solutions la substance est de nouveau précipitée. L'examen se porta outre sur quelques sels, sur les éthers méthylique et éthylique. Nous trouvâmes que ce dernier était identique à l'éther éthylique de l'acide orthocyanobenzoïque préparé par M. MULLER [2]) de l'acide anthranilique d'après la méthode de M. SANDMEIJER. Donc le corps que nous avons obtenu du chlorure de phtalyle et de l'ammoniaque est l'acide orthocyanoben-

---

1) Bull. Soc. chim. **49**, p. 35 et Ann. de Chimie et Physique, 6e Sér. **22**, p. 289.

2) Berliner Berichte **19**, p. 1498.

zoïque. Cette conclusion est confirmée par l'expérience suivante. En dissolvant notre substance dans de l'acide sulfurique concentré, elle s'unit à une molécule d'eau et se convertit en acide phtalamique. Comme on sait cette réaction est caractéristique pour les nitriles. La transformation se fait d'après l'équation suivante:

$$C_6H_4<^{CAz}_{COOH} + H_2O = C_6H_4<^{CO\,.\,AzH_2}_{COOH}.$$

Ce qui précède peut contribuer à résoudre la question concernant la formule de la phtalimide et de la phtaldiamide, quand on admet:

1°. que le chlorure de phtalyle connu $C_6H_4 . C_2O_2Cl_2$ ne se compose que d'une seule substance et n'est pas un mélange, ce qui, à ce qui nous semble, n'est pas encore tout-à-fait hors de doute;

2°. que la constitution de la phtalimide est analogue à celle de la phtaldiamide, c'est à dire que leurs formules sont toutes les deux symétriques ou bien dissymétriques.

En faisant agir l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle on ne peut pas admettre la formation, comme produit intermédiaire, de la phtalimide ou de la phtaldiamide ordinaires, puisque ces substances ne sont pas transformées par l'ammoniaque en acide orthocyanobenzoïque. Car l'imide ordinaire, en se combinant avec l'ammoniaque, donne la diamide qui résiste à l'action ultérieure de cet alcali. Toutefois il est très vraisemblable, qu'il se forme en premier lieu une diamide ou une imide par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure. En considérant ces différents cas, il s'en suit que, quand on donne — conformément à l'opinion générale — au chlorure de phtalyle la formule dissymétrique, la diamide et l'imide doivent toujours être symétriques.

On a alors les formules:

$C_6H_4<^{C=Cl_2}_{C=O}>O$	$C_6H_4<^{CO—AzH_2}_{CO—AzH_2}$	$C_6H_4<^{C=O}_{C=O}>AzH$
chlorure de phtalyle.	phtaldiamide.	phtalimide.

Cette interprétation est encore appuyée par le fait que la diamide, obtenue par l'action d'une ammoniaque méthylalcoolique sur l'éther éthylique de l'acide phtalique (préparé de cet acide et de l'alcool éthylique à l'aide du gaz chlorhydrique) est identique à la phtaldiamide ordinaire. En admettant que la formule de l'acide phtalique soit symétrique, on doit donner aussi à l'éther et ensuite à la diamide et l'imide les formules symétriques [1]).

La transformation de la phtalimidoxime $C_6H_4 < \begin{matrix} C{=}Az(HO) \\ C{=}O \end{matrix} > AzH$ en phtalimide ordinaire par l'action du sesquichlorure de

---

1) Quand on donne à la phtalimide et à la phtaldiamide les formules symétriques, il devient assez vraisemblable qu'on devra attribuer de même les formules symétriques aux imides et aux diamides des autres acides bibasiques, entre autres à celles de l'acide succinique. La transformation de la succinphényldiamide en acide β-phénylureïdopropionique ne peut avoir lieu alors de la manière exposée par nous dans ce Recueil (T. IX, p. 33), c'est à dire en adoptant pour la succinphényldiamide la formule dissymétrique. Elle sera plutôt analogue à la transformation des bromamides en urées, observée par HOFMANN dans ses recherches classiques sur ces corps. Les équations

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . AzH . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . CO . AzH\,Br \end{matrix} = H\,Br + \begin{matrix} CH_2 . CO . AzH . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . Az . CO \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . AzH . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . Az . CO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 . CO . Az(C_6H_5) \\ | \\ CH_2 \text{———} AzH \end{matrix} > CO$$

que M. ERRERA vient de donner dans la Gazzetta Chimica Italiana (1892, p. 224) exprimeront, du moins à peu près, les réactions qui s'accomplissent. Rappelons que nous avons pu démontrer (l. c.) que le corps

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . Az(C_6H_5) \\ | \\ CH_2 \text{———} AzH \end{matrix} > CO$$

est instable en solution alcaline et se transforme dans ces conditions en sel de potassium de l'acide phénylureïdopropionique

$$\begin{matrix} C_6H_5 . AzH \\ COOK . CH_2 . CH_2 . AzH \end{matrix} > CO.$$

fer, observée par M. Mueller [1]), indique de même la constitution symétrique de la phtalimide.

Notre opinion concernant la constitution de la phtalimide et de la phtaldiamide n'est pas d'accord avec celle de M. Wislicenus [2]). Nous ne nions pas que ses expériences plaident en faveur des formules dissymétriques de ces deux substances; toutefois nous sommes d'avis que la formation de la phtaldiamide par l'action de l'ammoniaque méthylalcoolique sur l'éther phtalique, ainsi que la non-formation de cette diamide du chlorure dissymétrique par l'action de l'ammoniaque, plaident si manifestement en faveur des formules symétriques de la phtalamide et de l'imide ordinaires, que nous n'hésitons pas de les accepter. Pour ce qui concerne les expériences de M. Wislicenus, on doit admettre que la transformation de l'éther phtalylmalonique dissymétrique dans ces deux dernières combinaisons est plus compliquée, qu'on ne l'est disposé d'admettre.

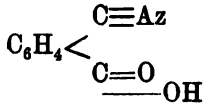
Comme nous l'avons déjà dit, il nous paraît très probable qu'il se forme en premier lieu la phtalimide dissymétrique (ou la diamide) par l'action de l'ammoniaque caustique sur le chlorure de phtalyle. Pour expliquer la marche de la réaction, il faut ensuite admettre que cette substance est instable dans la solution alcaline, et qu'elle se transforme par une transposition intramoléculaire en acide orthocyanobenzoïque

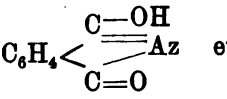
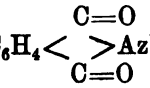
$$C_6H_4 < \begin{matrix} C{=}AzH \\ C{=}O \end{matrix} > O \quad \text{devient} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} C{\equiv}Az \\ C{=}O \\ \text{——}OH \end{matrix} .$$

Nous avons déjà mentionné que la phtalimide ordinaire se forme par la fusion de l'acide orthocyanobenzoïque. Cette formation est également accompagnée d'une migration intramoléculaire:

---

1) l. c.
2) l. c.


se tansforme d'abord en


et puis en  .

Qu'il nous soit permis de rappeler ici, que l'acide orthocyanobenzoïque peut se former encore par une autre réaction intramoléculaire. Lorsque nous avions déjà établi en grande partie les résultats qui seront décrits dans ce mémoire, M. ALLENDORF [1]) signala le fait, que l'anhydride d'oxime de l'acide phtalaldéhydique se transforme par la chaleur en phtalimide ordinaire, et que dans cette transformation la substance qui, d'après nos recherches, doit être désignée comme acide orthocyanobenzoïque, est obtenue comme produit intermédiaire. Il prouva ce fait par la comparaison directe de son produit avec le corps que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque caustique sur le chlorure de phtalyle. On a donc la réaction suivante:

anhydride d'oxime
de l'acide phtalaldéhydique.

Ajoutons que M. ALLENDORFF a déjà fait l'observation, que son corps intermédiaire est peut-être de l'acide orthocyanobenzoïque.

Avant de communiquer nos expériences, il nous semble opportun de dire encore quelques mots sur celles de M.M. KUHARA, SANDMEIJER et AUGER. Il n'y a pas de doute que M. KUHARA [2]) ait eu entre les mains de l'acide orthocyano-

---

1) Berliner Berichte 24, p. 2346.
2) l. c.

benzoïque pur. S'il ne réussit pas à le préparer de nouveau, cet insuccès doit être attribué à la facilité avec laquelle cet acide se décompose. M. Kuhara procéda de la manière suivante. Il mélangea le chlorure de phtalyle avec de l'ammoniaque caustique, il ajouta à la solution un excès d'acide chlorhydrique et il chauffa ensuite, pour dissoudre de nouveau le précipité que s'était formé. Or, comme l'acide orthocyanobenzoïque se décompose aisément par l'eau bouillante (voir plus loin), en se transformant en phtalimide, il n'est pas étonnant, que dans la plupart des cas M. Kuhara ne réussit qu'à séparer cette dernière substance. Pour isoler son produit dans un état pur, M. Sandmeijer [1]) s'est également servi d'un procédé qui devait avoir pour suite la transformation de l'acide orthocyanobenzoïque en phtalimide. M. Auger [2]) enfin a préparé cet acide, quoique à l'état impur; il le considéra cependant comme imide dissymétrique.

Acide orthocyanobenzoïque.

Pour préparer cet acide, on verse lentement du chlorure de phtalyle dans un excès d'ammoniaque caustique en agitant continuellement, et en ayant soin de refroidir convenablement, pour empêcher une élévation de température. Quand l'excès d'ammoniaque est suffisant (par exemple le triple de la quantité théorique), tout se dissout; au cas contraire il reste souvent une petite quantité de matière solide, composée principalement d'anhydride phtalique [3]). La concentration de l'ammoniaque n'a que peu d'influence; nous

1) l. c.

2) l. c.

3) Le chlorure de phtalyle renferme souvent de l'anhydride phtalique en petites quantités; Claus et Hoch y ont déja fixé l'attention (Berliner Berichte 19, p. 1187).

avons employé des solutions de 10 °/₀ et de 25 °/₀, sans qu'il en résulte une grande différence pour ce qui concerne le rendement. En acidulant le liquide ammoniacal, refroidi au besoin, avec de l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide orthocyanobenzoïque formé; quand on a soin d'ajouter cet acide lentement, l'acide organique se sépare à l'état cristallin, ce qui facilite le lavage. Comme il se décompose aisément en le chauffant avec de l'eau, on le sèche d'abord sur des plaques poreuses et ensuite — quand l'eau a été éloignée en grande partie — au bain-marie. En procédant de cette manière, on obtient une quantité d'acide orthocyanobenzoïque équivalente à 40 °/₀—50 °/₀ du poids du chlorure de phtalyle, ou à 55 °/₀—69 °/₀ de la théorie. On peut purifier cet acide en précipitant la solution dans l'acétone avec de l'éther de pétrole. Toutefois il est peut-être préférable d'opérer de la manière suivante. On mélange, dans un mortier, l'acide brut avec de l'eau et du carbonate de baryum ou du carbonate de calcium. Il se dissout alors comme sel de baryum ou de calcium, tandis qu'un dégagement d'acide carbonique a lieu; après avoir filtré, on sépare ensuite l'acide avec de l'acide chlorhydrique. Pour l'analyse la substance a été séchée d'abord sur une plaque poreuse et ensuite de 90°—100°.

I. 0.2230 gr. donnèrent 0.0733 gr. H_2O et 0.5347 gr. CO_2.
II. 0.3561 „ „ 28 c.c. d'azote à 8° et sous une pression de 765 m.m.

Calculé pour: $C_6H_4{}^{CAz}_{COOH}$		Trouvé: I.	II.
C	65.3	65.4	—
H	3.4	3.7	—
Az	9.5	—	9.6

L'acide orthocyanobenzoïque obtenu de cette manière, est un corps cristallin, incolore. A chaud, il se dissout aisément dans l'alcool; par le refroidissement il se sépare en beaux cristaux aciculaires. Toutefois, par une action pro-

longée de l'alcool bouillant, une décomposition partielle a lieu. En chauffant, l'acide se dissout aussi aisément dans l'eau; en maintenant la solution en ébullition pendant peu de temps, il se transforme en phtalamate acide d'ammonium d'après l'équation:

$$C_6H_4{}^{CAz}_{COOH} + 2\,H_2O = C_6H_4{}^{COOAzH_4}_{COOH}$$

M. Auger [1]) a également observé cette transformation. L'acide orthocyanobenzoïque se dissout aisément dans l'acétone, assez bien dans l'éther, difficilement dans la benzine et dans l'éther de pétrole. En le chauffant dans un tube capillaire, il se liquéfie entre 180° et 190°, selon la manière dont on chauffe; il se solidifie ensuite pour fondre de nouveau à environ 230°. Cette solidification est due à la transformation de l'acide cyanobenzoïque fondu en phtalimide. On a la transposition moléculaire suivante:

$$C_6H_4{<}^{C\equiv Az}_{C\equiv O}{}^{OH} \text{ devient } C_6H_4{<}^{C=O}_{C=O}{>}AzH.$$

L'acide orthocyanobenzoïque possède des propriétés acides assez fortes. Il se dissout dans les alcalis caustiques et dans les solutions des acétates alcalins; dans celles des carbonates alcalins il se dissout avec dégagement d'acide carbonique.

Comme nous l'avons déjà mentionné, M. Kuhara [2]) a eu entre les mains de l'acide orthocyanobenzoïque. Plus tard M. Auger [3]) l'a préparé; celui-ci trouva cependant le point de fusion trop bas, à 145°; sa substance n'a donc pas été parfaitement pure. Enfin M. Allendorff [4]) qui décrivit également la substance, a déjà fixé l'attention sur la possibilité

1) l. c.
2) l. c.
3) l. c.
4) l. c.

qu'il devrait être considéré comme acide orthocyanobenzoïque.

Nous avons préparé les sels et les éthers suivants.

Orthocyanobenzoate de potassium.

L'acide cyanobenzoïque fut dissout dans une potasse caustique assez concentrée; en ajoutant une lessive de potasse très concentrée, le sel se précipita en cristaux aciculaires assez longs. On les filtra sur un cône de platine à l'aide de la trompe et on les lava à plusieurs reprises avec de l'eau; cette dernière opération ne put être exécutée sans qu'une grande partie de la substance entrât de nouveau en solution.

I. 0.2900 gr. séchés de 90—100° donnèrent 18 c.c. d'azote à 8° et sous une pression de 754 m.m.

II. 0.4508 gr. séchés de 90—100° donnèrent 0.2140 gr. K_2SO_4.

Calculé pour:		Trouvé:	
$C_6H_4{}^{CAz}_{COOK}$		I.	II.
Az	7.6	7.4	—
K	21.1	—	21.3.

Orthocyanobenzoate d'ammonium.

Pour préparer ce sel l'acide fut dissout dans de l'alcool, en chauffant doucement; après y avoir ajouté de l'ammoniaque alcoolique, le sel fut précipité avec de l'éther. On purifia le sel en précipitant sa solution alcoolique une seconde fois avec de l'éther. En chauffant les cristaux aciculaires, formés par le sel, en un tube capillaire, ils se fondent de 160—170° en développant du gaz. Le liquide se fige ensuite, pour fondre de nouveau de 220—230°.

I. 0.1770 gr. séchés sur de l'acide sulfurique donnèrent 0.0817 gr. H_2O et 0.3762 gr. CO_2.

II. 0.1756 gr. séchés sur de l'acide sulfurique donnèrent $24^3/_4$ c.c. d'azote à 5° et sous une pression de 753 m.m.

Calculé pour $C_6H_4{}^{CAz}_{COO}AzH_4$		Trouvé: I.	II.
C	58.5	58.—	—
H	4.9	5.—	—
Az	17.1	—	17.1.

Orthocyanobenzoate de baryum.

En chauffant l'acide orthocyanobenzoïque (1 partie) avec une solution aqueuse d'acétate de baryum de 25 sur 100 (15 parties), l'acide se dissout; en refroidissant le sel se sépare à l'état cristallin. On le sècha pour l'analyse à 100°; son poids reste alors constant jusqu'à 115°.

I. 0.4512 gr. donnèrent $24^3/_4$ c.c. d'azote à 9° et sous une pression de 759 m.m.
II. 0.4598 gr. donnèrent 0.2488 gr. $BaSO_4$.

Calculé pour $\left(C_6H_4{}^{CAz}_{COO}\right)_2Ba$		Trouvé: I.	II.
Az	6.5	6.6	—
Ba	31.9	—	31.8

Orthocyanobenzoate d'argent.

Nous avons préparé ce sel en mélangeant des solutions aqueuses de l'orthocyanobenzoate d'ammonium et d'azotate d'argent. On peut le cristalliser de nouveau dans de l'eau bouillante; il se dépose alors en forme de cristaux plats aciculaires et de lamelles qui furent séchées de 90°—100°.

I. 0.3111 gr. donnèrent 0.0484 gr. de H_2O et 0.4273 gr. CO_2.
II. 0.5429 gr. donnèrent $24^1/_2$ c.c. d'azote à 5° et sous une pression de 753 m.m.
III. 0.4268 gr. donnèrent 0.2373 gr. d'AgCl et 0.0019 gr. Ag.

Calculé pour $C_6H_4{}^{CAz}_{COOAg}$		Trouvé: I.	II.	III.
C	37.8	37.5	—	—
H	1.6	1.7	—	—
Az	5.5	—	5.5	—
Ag	42.5	—	—	42.3

Ether méthylique de l'acide orthocyanobenzoïque.

En chauffant le sel d'argent à 110° avec un excès d'iodure de méthyle dans des tubes scellès, il se transforme en éther méthylique. Pour isoler celui-ci on ajouta de l'éther; la solution fut ensuite filtrée et évaporée. Le résidu fut cristallisé deux fois dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau. Purifié de cette manière l'éther méthylique forme des cristaux plats aciculaires qui furent séchés sur l'acide sulfurique. Le point de fusion se trouve de 50—51°; ils se dissolvent difficilement dans de l'eau froide, facilement au contraire dans l'alcool méthylique.

I. 0.1924 gr. donnèrent 0.0747 gr. de H_2O et 0.4755 gr. de CO_2.

II. 0.3744 gr. donnèrent 26$^3/_4$ c.c. d'azote à 10$^1/_2$° et sous une pression de 762 m.m.

Calculé pour $C_6H_4{}^{CAz}_{COOCH_3}$		Trouvé: I.	II.
C	67.1	67.4	—
H	4.3	4.3	—
Az	8.7	—	8.6

En distillant l'éther avec un excès de potasse caustique concentrée il se dégage de l'ammoniaque.

La présence du groupe méthoxyle dans l'éther fut démontrée en le traitant avec de l'acide iodhydrique suivant le procédé de M. Zeisel. Nous avons obtenu une quantité d'iodure d'argent correspondant à peu près à celle que la théorie exige (trouvé 145.7 %, calculé 145.5 %).

Éther éthylique de l'acide orthocyanobenzoïque.

Cette combinaison est préparée de la même manière que l'éther méthylique; on la purifia par la cristallisation dans l'alcool éthylique dilué. L'éther se dépose en forme de lamelles oblongues qui se liquéfient de 65—66°; elles se dissolvent facilement dans l'éther de pétrole chaud, dans l'alcool et l'éther chaud, assez facilement dans l'eau chaude. Pour l'analyse la substance fut séchée sur de l'acide sulfurique.

0.3967 gr. donnèrent 28 c.c. d'azote à 13° et sous une pression de 754 m.m.

Calculé pour:	Trouve:
$C_6H_4{}^{CAz}_{COOC_2H_5}$	
Az = 8.—	8.3

Cet éther a déjà été préparé d'une autre manière. Il a été obtenu par M. Mueller [1]) qui transforma l'éther éthylique de l'acide orthoamidobenzoïque dans la combinaison diazo, et traita celle-ci avec du sulfate de cuivre et du cyanure de potassium suivant la méthode de M. Sandmeijer. La description, donnée par M. Mueller, de l'éther éthylique de l'acide orthocyanobenzoïque correspond à peu près avec la nôtre. La seule différence notable se rapporte au point de fusion, qu'il trouva à 70°. Pour pouvoir identifier avec plus de certitude sa combinaison avec la nôtre, nous avons préparé la phtalimidoxime, en traitant notre éther avec de l'hydroxylamine suivant ses indications. Notre phtalimidoxime se fondait de 257—258°; la fusion était accompagnée d'une décomposition. M. Mueller donne pour point de fusion 250°, mais il ne fait pas mention de la décomposition. Il nous semble toutefois, malgré cette différence et malgré la petite

1) l. c.

différence dans les points de fusion, qu'il n'y ait pas lieu de douter de l'identité de sa combinaison et de la nôtre.

I. 0.2024 gr. séchés de 90—100° donnèrent 0.0753 gr. de H_2O et 0.4396 gr. de CO_2.

II. 0.1612 gr. séchés de 90—100° donnèrent 24¹/₄ c.c. d'azote à 20° et sous une pression de 760 m.m.

Calculé pour $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}Az(OH)\\ \\ C{=}O\end{matrix}>AzH$		Trouvé: I.	Trouvé: II.
C	59.3	59.2	—
H	3.7	4.1	—
Az	17.3	—	17.2

Cette combinaison est formée d'après les équations:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CAz\\ \\ COOC_2H_5\end{matrix} + AzH_2OH = C_6H_4<\begin{matrix}C{=}Az(OH)\\ \diagdown AzH_2\\ COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}C{=}Az(OH)\\ \diagdown AzH_2\\ COOC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}C{=}Az(OH)\\ \\ C{=}O\end{matrix}>AzH + C_2H_6O.$$

Transformation de l'acide orthocyanobenzoïque en acide phtalamique.

En dissolvant l'acide orthocyanobenzoïque dans la triple quantité d'acide sulfurique concentré, en ayant soin de ne pas laisser monter la température, l'acide organique forme avec une molécule d'eau de l'acide phtalamique. Celui-ci se sépare, quand on verse au bout d'environ 15 minutes, en ayant soin de bien refroidir, la solution sulfurique dans une quantité sextuple d'eau.

On le purifie en le dissolvant dans de l'ammoniaque caustique et en ajoutant, à la solution, de l'alcool éthylique absolu qui précipite le phtalamate d'ammonium. Pour obtenir l'acide phtalamique on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution aqueuse du sel.

L'acide se dépose en cristaux pour la plupart prismatiques. Pour l'analyse on les sécha sur de l'acide sulfurique.

I. 0.2297 gr. donnèrent 0.0893 gr. de H_2O et 0.4943 gr. de CO_2.

II. 0.3359 gr. donnèrent 24 c.c. d'azote à 12° et sous une pression de 752 m.m.

Calculé pour $C_6H_4{}^{COAzH_2}_{COOH}$		Trouvé: I.	II.
C	58.2	58.7	—
H	4.2	4.3	—
Az	8.5	—	8.4.

Préparation de la combinaison $C_{16}H_{18}Az_4O_4S$.

En faisant agir du sulfure d'ammonium alcoolique sur le benzonitrile, Gabriel et Heijmann [1]) ont préparé la thiobenzamide $C_6H_4 . CSAzH_2$. Nous avions ésperé obtenir par une réaction analogue l'acide thiophtalamique $C_6H_4{<}^{CSAzH_2}_{COOH}$, en opérant avec l'acide orthocyanobenzoïque. Nous aurions acquis de cette manière un nouvel argument en faveur de notre thèse, que la substance formée du chlorure de phtalyle et de l'ammoniaque renferme un groupe cyano. Nous n'avons pas atteint notre but. Après avoir dissous l'acide orthocyanobenzoïque dans de l'ammoniaque alcoolique le liquide a été saturé avec de l'hydrogène sulfuré; nous avons laissé la solution en repos pendant quelque temps dans un tube de verre scellé. Des petits cristaux se déposèrent, qui furent purifiés de la manière suivante. Après les avoir séchés sur une plaque poreuse, ils furent dissous dans de l'alcool éthylique absolu et précipités ensuite par de l'éther. Suivant les analyses la substance, séchée sur de l'acide sulfurique, cor-

1) Berliner Berichte 23, p. 157.

respond à la formule $\left(C_6H_4<\frac{C=AzH}{COOAzH_4}\right)_2 S$; l'équation suivante rend compte de sa formation:

$$2\,C_6H_4<\frac{CAz}{COOH} + AzH_4 . HS + AzH_3 =$$

$$= C_6H_4<\frac{C=AzH}{COOAzH_4}\,S\,\frac{HAz=}{H_4AzOOC}\,C>C_6H_4.$$

I. 0.3242 gr. donnèrent 0.1338 gr. de H_2O et 0.6267 gr. de CO_2.
II. 0.3000 „ „ 0.1936 „ „ $BaSO_4$ (d'après Carius).

Calculé pour $C_{16}H_{18}Az_4O_4S$		Trouvé: I.	II.
C	53.—	52.7	—
H	5.—	4.6	—
S	8.8	—	8.9.

Chauffé dans un tube capillaire le corps fond à 145° en se décomposant.

Transformation de l'éther diéthylique de l'acide phtalique en phtaldiamide.

Comme nous l'avons déjà dit, nous avons obtenu la phtaldiamide par l'action d'une solution méthylalcoolique d'ammoniaque sur l'éther diéthylique de l'acide phtalique. Nous avons comparé cette phtaldiamide avec la phtaldiamide qu'on peut préparer facilement de la phtalimide et de l'ammoniaque, sans pouvoir découvrir aucune différence entre les deux combinaisons. Nous avous déjà remarqué que la transformation de l'éther, — qui doit être considéré sans doute comme combinaison symétrique — en diamide, plaide en faveur de notre opinion, qu'il faut appliquer la construction symétrique à la phtalimide et la phtaldiamide.

Voici les expériences que nous avons effectuées. L'éther diéthylique de l'acide phtalique fut introduit dans un ballon avec un excès d'une solution méthylalcoolique d'ammoniaque;

on scella ensuite le récipient [1]). Le liquide ayant été laissé en repos pendant quelques semaines à la température ambiante, des cristaux très réfringents se déposèrent. M. BEHRENS a eu la bonté de les examiner pour nous; ils sont orthorhombiques, et forment une combinaison d'un prisme et d'un branchydoma; sur quelques cristaux on observe OP. Les analyses de la substance, séchée à 115°, correspondent avec la formule $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \,.\, AzH_2 \\ CO \,.\, AzH_2 \end{matrix}$.

0.3412 gr. donnèrent 0.1619 gr. de H_2O et 0.7340 gr. de CO_2.

	Calculé pour $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \,.\, AzH_2 \\ CO \,.\, AzH_2 \end{matrix}$.	Trouvé:
C	58.4	58.7
H	4.9	5.3.

La phtaldiamide, préparée de la phtalimide, formait des cristaux sembables à ceux que nous venons de décrire; seulement ils étaient plus petits.

Pour écarter tout doute concernant l'identité des deux phtaldiamides nous les avons transformées toutes les deux en benzoylèneurée, par l'action de l'hypobromite de potassium suivant la méthode déjà décrite [2]). En comparant minutieusement les produits obtenus de cette manière, aucune différence par rapport aux propriétés ou à la composition ne put être trouvée. La solubilité de l'urée dans l'eau a été déterminée en même temps, dans l'appareil de KOEHLER [3]). A une température de 99°, 100 parties d'eau dissolvaient:

1) Suivant le conseil de M. LOBRY DE BRUYN (voir son mémoire p. 112) nous nous sommes servis de la solution méthylalcoolique d'ammoniaque et non pas de la solution éthylalcoolique, cette dernière agissant beaucoup plus lentement sur l'éther.

2) Compte rendu de la Séance de l'Académie Royale des Sciences du 31 Janvier 1891. — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, X, p. 4. — Nous avons employé cette fois-ci un excès de l'hypobromite, sans observer aucune différence dans les résultats.

3) Zeitschr. f. Analyt. Chem. 18 (1879), p. 239. — Nous devons ces déterminations au concours bienveillant de M. J. ARENDSEN DE WOLFF.

0.311 parties de l'urée qui avait été préparée de la diamide obtenue de l'éther,

et 0.361 parties de l'urée qui avait été préparée de la diamide obtenue de l'imide.

En terminant, il nous est agréable d'exprimer nos remercîments à Messieurs VAN BREUKELEVEEN et DOCTERS VAN LEEUWEN pour l'assistance qu'ils ont bien voulu nous prêter.

Delft, / Amsterdam, Juin 1892.

L'influence du soufre du gaz de houille sur le dosage du soufre par fusion,

PAR M. J. DOCTERS VAN LEEUWEN.

De plusieurs côtés on a signalé de nouveau l'influence du soufre du gaz de houille sur le dosage du soufre, en fondant avec des matières oxydantes dans un creuset chauffé par un bec Bunsen; p. e. par M. LIEBEN, Mon. f. Ch. Bd. XIII, Heft IV, 1892. C'est pourquoi je prends la liberté de publier à ce sujet quelques observations, que j'ai faites il y a quelques années.

J'avais pour but le dosage du soufre dans la masse ferreuse qui avait servi pour purifier du gaz de houille.

Le meilleur des mélanges oxydants était celui de M. BÖCKMANN, contenant 1 partie de $KClO_3$ sur 6 parties de Na_2CO_3, tandisqu'en employant d'autres mélanges oxydants toute la masse éclaboussait comme un feu d'artifice.

0.5—0.6 gr. de la masse ferreuse furent mélangés avec ± 35 gr. du mélange de BÖCKMANN et chauffés pendant $2^1/_2$ heures jusqu'à fusion, soit dans une capsule de platine avec un couvercle de porcelaine, soit selon M. PIRIA, dans une capsule de platine, dans laquelle on en avait renversé un autre.

Trois différents essais donnèrent:

49.34; 47.98; 48.55 °/₀ de S: moyenne 48.63 °/₀.

Ces chiffres diffèrent beaucoup l'un de l'autre, et ne pouvaient être expliqués qu'en admettant, que le mélange oxydant avait absorbé différentes quantités de soufre du gaz de houille.

Pour vérifier cette hypothèse, je fis deux essais, en fondant 35 gr. du mélange de Böckmann sans addition de masse ferreuse, pendant le même temps qu'autrefois, l'un dans une capsule de platine avec un couvercle de porcelaine, l'autre dans deux capsules de platine l'une dans l'autre.

Le premier donnait 0.0882 gr. $BaSO_4$,
l'autre 0.1216 „ „

En admettant qu'on prend toujours ± 0.5 gr. de masse ferreuse on pourrait obtenir ainsi un surplus de 2.4 et 3.3 °/₀ de soufre. Le gaz ne noircissant pas le papier à l'acétate de plomb, j'étais forcé d'admettre qu'il contenait du sulfure de carbone, dont on pourrait se débarrasser en le transformant en xanthogénate de potassium.

Les deux essais suivants furent donc arrangés de manière que je fondis simultanément 35 gr. de matière oxydante sans masse ferreuse, dans l'un des deux cas avec du gaz ordinaire, dans l'autre cas avec du gaz qui avait d'abord passé un flacon de Woulf, rempli avec de la ponce granulée, arrosée d'une solution de potasse caustique dans de l'alcool. De temps en temps on enlevait le liquide par un siphon.

Dans le premier cas j'obtins 0.145 gr. $BaSO_4$,
dans l'autre (avec le gaz purifié) 0.004 „ „
correspondant à un erreur de 4 et 0.1 °/₀ S.

En répétant cet essai j'obtins: 0.0612 et 0.0084 gr. $BaSO_4$ correspondant à une erreur de 1.6 et 0.2 °/₀ S.

Inutile de dire, que je tenais compte de la faible quantité de sulfates, contenus dans la masse oxydante et dans l'acide chlorhydrique qui fut employé pour neutraliser le carbonate de soude.

Content de l'efficacité de la purification du gaz par la

solution alcoolique de potasse, je fis alors 3 essais avec la masse ferreuse en employant du gaz qui avait subi ce traitement, et j'obtenais successivement:

46.97 46.26, 46.29 °/₀ S, moyenne 46.50 °/₀,

tandis qu'autrefois j'avais obtenu 48.63 °/₀, étant ± 2 °/₀ de trop.

Ainsi l'emploi du gaz de houille pour le dosage du soufre par fusion avec des masses oxydantes peut causer des erreurs et on doit employer une flamme à l'alcool ou au benzène.

En faisant passer le gaz de houille par de la ponce, arrosée d'une solution alcoolique de potasse on peut le purifier suffisamment, au moins celui de Delft.

Je me suis convaincu que pour ces dosages la lampe de Barthel au benzène exempt de soufre ou à l'alcool, qu'on voit souvent annoncée, peut bien servir comme source de chaleur.

Delft, Juin 1892.

Sur les pentacétates de la glucose,

PAR M. A. P. N. FRANCHIMONT.

Lorsque en 1878 M. LIEBERMANN [1]) eut publié sa méthode pour préparer les acétates des phénols, j'essayais immédiatement l'application de cette méthode sur la glucose et ayant analysé le produit obtenu je publiais [2]) mes résultats provisoires en 1879. Le produit lavé à l'eau froide fut recristallisé par l'éther dont il se sépara en mamelons, ressemblant à du chou-fleur. Le point de fusion fut trouvé à 100° C. L'analyse élémentaire donnait C = 49.51 et H = 5.82, mais ne pouvait indiquer la composition; il fallait donc doser l'acide acétique qu'il pouvait fournir par la saponification. La méthode employée à cette fin en 1869 par M.M. SCHÜTZENBERGER et NAUDIN [3]) dans leurs recherches sur les dérivés acétiques des sucres, c'est à dire un chauffage avec de l'eau ou avec une solution normale d'acide sulfurique à 160° ou 150° pendant deux heures, me donna toujours des liquides tellement colorés qu'il était impossible d'y doser exactement l'acide. Plusieurs autres méthodes de dosage de l'acide acétique échouèrent également, et enfin j'imaginai de

---

1) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin, **11**, p. 1619.

2) Compt. rend. **89**, p. 713. Ber. d. D. ch. G. zu Berlin, **12**, p. 1940.

3) Bullet. de la Société chimique de Paris 1869. T. XII, p. 206 et Compt. rend. **61**, p. 485.

décomposer mon produit à la température ordinaire par un peu d'acide sulfurique concentré, avec lequel je le laissai en contact pendant 24 heures; je diluai ensuite avec beaucoup d'eau et je distillai avec la vapeur d'eau l'acide acétique libre que je dosai par titrage avec de la soude en employant le tournesol comme indicateur. Cette méthode avait été contrôlée d'abord avec l'hexacétate de mannite qui fournit 82.56 et 82.60 °/₀ d'acide acétique, au lieu de 82.96 comme le calcul l'exige. Par cette méthode je trouvais dans mon produit 70.8 °/₀ d'acide acétique, et j'en déduisais qu'il devait être un octacétate d'une diglucose, analogue à celui qui avait été mentionné par M. Schützenberger.

L'année suivante M. Herzfeld [1]) communiqua qu'il avait obtenu de la même façon un produit se fondant à 134°, pour lequel il indique la même composition. Il attribua le point de fusion 100° que j'avais trouvé à une faute d'impression. Pour le dosage de l'acide acétique il a chauffé son corps à 120° ou 140° avec une solution d'acide sulfurique ne contenant que 35 gr. par litre. Il obtint une liqueur incolore, dans laquelle il dosa l'acide par titrage avec de la potasse en employant comme indicateur l'acide rosolique.

Dix ans plus tard, M.M. Erwig et Koenigs [2]) ont préparé de la même façon un produit se fondant à 134°, dans lequel ils dosaient l'acide acétique en le faisant bouillir avec une solution décinormale d'acide sulfurique pendant cinq heures, et en titrant avec de la potasse décinormale en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Eux aussi indiquent avoir trouvé 70.63 °/₀ d'acide acétique; mais de même que M. Herzfeld ils ne disent rien sur l'aspect de ce composé.

Depuis 1878 je me suis occupé à peu près chaque année de cet acétate sans cependant publier jusqu'ici les minces résultats obtenus. Je vais maintenant en indiquer quelques-uns. En 1879 déjà je l'ai traité quelquefois avec du zinc-

---

1) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin, 13, p. 265.
2) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin 22, p. 1464.

éthyle en solution éthérique, mais même en le faisant bouillir pendant 24 heures je ne pus observer aucune réaction; après avoir distillé, le résidu fut traité par l'eau et l'acide sulfurique faible, et la partie insoluble cristallisée par l'eau bouillante dont elle se sépara en fines aiguilles se fondant au dessus de 130°. L'analyse élémentaire fournit C 49.64, H 5.68; mais je n'ai pas dosé l'acide acétique. J'avais observé qu'il pouvait s'en sublimer des aiguilles, du point de fusion 130° et que ces mêmes aiguilles se sublimaient du produit primitif surtout en le chauffant dans le vide. C'est pourquoi j'ai essayé à diverses reprises et des façons les plus variées d'en obtenir la densité de vapeur, mais sans y réussir. J'avais observé aussi que quelquefois le point de fusion montait par des cristallisations répétées dans l'alcool, mais craignant une décomposition de l'acétate par l'ébullition avec de l'alcool, je cherchais d'autres dissolvants. Le benzène et le chloroforme, dans lequel le composé est très soluble, n'amenaient aucun changement, seule l'essence de pétrole, dans laquelle il est peu soluble même à chaud, le déposa quelquefois par le refroidissement sous forme de fines aiguilles déliées très légères, ressemblant au sulfate de quinine ordinaire et se fondant au dessus de 130°. Me fiant au dosage d'acide acétique de M. Herzfeld qui parut vers ce temps là, je croyais avoir purifié mon produit et m'en servis pour étudier l'action du pentachlorure de phosphore, réaction qui m'a beaucoup occupé sans que j'aie pu la débrouiller jusqu'ici.

Plus tard, après que M.M. Erwig et Koenigs avaient publié leurs analyses, je l'employais pour la détermination du poids moléculaire selon la méthode cryoscopique de M. Raoult; mais ayant pris comme dissolvant l'acide acétique et n'obtenant pas de résultats qui me contentaient j'abandonnai de nouveau ces recherches. Mais après l'introduction par M. Beckmann de la méthode, reposant sur l'élévation du point d'ébullition d'un dissolvant, je recommençais; cette fois encore je pris d'abord l'acide acétique, qui ne donna

pas de résultats suffisants; l'alcool parut déjà mieux s'y prêter. Enfin je pris l'éther acétique, le benzène et le chloroforme, dissolvants indifférents et d'un point d'ébullition assez bas pour ne pas craindre une altération de la matière à examiner.

Quel fut mon étonnement lorsque dans tous ces cas je trouvais un poids moléculaire de presque la moitié de ce qu'exige l'octacétate d'une diglucose. Je vérifiais la méthode avec le pentacétate de glucose de M.M. Erwig et Koenigs, fondant à 112°, et avec l'hexacétate de mannite qui me fournit les chiffres théoriques.

Pentacétate de 112° dans l'éther acétique; trouvé 416 au lieu de 390.

Hexacétate de mannite dans le benzène 435 au lieu de 434.

Produit fondant à 134° dans l'éther acétique 338, dans le chloroforme 331, dans le benzène 408.

J'ai déterminé ensuite le poids moléculaire selon la méthode cryoscopique de M. Raoult en employant le benzène comme dissolvant. Je trouvai en moyenne 398, tandis que l'octacétate d'une diglucose aurait 678.

Ne pouvant plus douter de l'exactitude suffisante de ces résultats assez concordants entr'eux, j'ai dosé l'acide acétique dans le produit qui fond à 134° en employant la méthode suivie par M.M. Erwig et Koenigs, à savoir, une ébullition de plus de cinq heures avec une solution décinormale d'acide sulfurique, et titrage avec une solution $^1/_{20}$ normale de potasse, la phénolphtaléine servant d'indicateur. J'ai fait trois dosages qui tous les trois ont fourni des chiffres assez près de celui qu'exige un pentacétate de glucose et non de celui de l'octacétate d'une diglucose. Le premier exige 76.92, le dernier 70.82, tandis que j'ai trouvé 76.33, 76.27 et 76.75 °/₀ d'acide acétique.

Pour le moment je ne puis expliquer le fait que M. Herzfeld et plus tard M.M. Erwig et Koenigs n'ont trouvé avec un composé fondant à 134° que 70.6 °/₀ d'acide acétique; tout ce que je puis dire c'est que j'ai obtenu en

traitant la glucose par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium fondu au bain-marie, par des cristallisations répétées du produit brut dans divers dissolvants, un pentacétate fondant à 134°, isomère avec celui qu'on obtient par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc, et qui fond à 112°.

Les deux pentacétates ne diffèrent pas seulement par le point de fusion, mais aussi par leur solubilité dans l'eau et dans l'alcool. Le pentacétate de 112° est beaucoup plus soluble que celui de 134°. Une solution aqueuse saturée à 18°.5 laissait par évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique 0.0330 de 21.6679 dont on calcule 1 sur 655.5. Celui de 134° 0.0174 de 20.4640 d'où dérive une solubilité de 1 sur 1175 d'eau.

Une solution à 19° C. dans l'alcool absolu du pentacétate de 112°, évaporée au bain-marie, laissait 0.0650 de 5.0960 dont on calcule 1 sur 77.3; celle du pentacétate de 134° traitée de la même façon 0.0494 de 6.0650, ce qui donne une solubilité de 1 sur 121.7.

Je ne veux pas dire que ces chiffres soient exacts, je les cite seulement pour faire voir la grande différence dans la solubilité des deux pentacétates.

Une autre différence se montre dans le pouvoir rotatoire. Le pentacétate de 112° est dextrogyre, tant en solution alcoolique qu'en solution benzénique. Une solution alcoolique saturée à 19° C. déviait de deux degrés, examinée avec un polarimètre à pénombre de Laurent, dans un tube de deux décimètres; une solution de 1 gr. dans 30 gr. de benzène plus de six degrés. Le pentacétate de 134° est absolument inactif dans les mêmes circonstances.

Jusqu'ici je n'ai observé aucune différence chimique entre les deux pentacétates, et il me semble que ce sont en effet des dérivés du même sucre, car en les traitant à froid avec un peu d'ammoniaque aqueuse (sur 2 gr. 10 c.c.), tous les deux se dissolvent en quelques minutes et leurs solutions qui ne précipitent pas en les diluant avec de l'eau ont toutes les deux absolument le même pouvoir rotatoire dex-

trogyre. Je séparerai à froid le sucre de ces solutions afin de démontrer son identité avec la glucose dont les deux pentacétates dérivent, et je tâcherai en collaboration avec M. Lobry de Bruyn d'éclairer l'isomérie de ces derniers.

En même temps je reprendrai me études sur les acétates de la cellulose et ses produits de dédoublement cristallisés que j'ai obtenus autrefois, et sur lesquels j'ai fait dans le temps une communication provisoire [1]).

Ayant écrit cette note je reçus les Annales de Liebig 270 avec un mémoire de M. E. Fischer, dans lequel ce savant décrit, sous le nom de décacétyldiglucoheptose, un dérivé de la glucoheptose, obtenu de la même façon que le pentacétate de glucose de 134°, mais dans lequel il n'a pas encore dosé l'acide acétique. Son analyse répond aussi bien à un hexacétate de la glucoheptose, et la différence dans les points de fusion de ces deux dérivés rappelle la même différence existant pour les deux pentacétates de la glucose, de sorte qu'il est bien possible que la glucoheptose aussi donne deux hexacétates isomères.

Leide, Juin 1892.

---

1) Comt. rend. 89, p. 711. Ber. d. D. chem. Ges. zu Berlin, 12, p. 1942.

Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN [1]).

Il est vraiment superfu d'appeler l'attention sur l'analogie si complète entre les deux premiers termes importants de la série des alcools. Les fonctions chimiques et physiques de ces deux corps, considérées à un point de vue qualitatif, coïncident pour autant qu'on en sait, presque totalement; une série de réactions peut être effectuée avec ces deux corps d'une façon identique.

C'est dans la mémoire classique de DUMAS et PÉLIGOT [2]), paru en 1835, que le vrai caractère de l'alcool méthylique a été établi pour la premiere fois, et qu'a été reconnue sa grande analogie avec l'alcool éthylique, analogie qui en premier lieu demandait l'attention des chimistes contemporains. Cependant, précisément quand une analogie si évidente entre deux corps a été établie, il sera à plus forte raison d'un grand intérêt de faire ressortir autant que possible les dif-

---

1) Conférence faite devant la section des sciences physiques de la Société de médicine, de chirurgie et de physique d'Amsterdam, le 17 Février 1892.

Par les termes „alcools méthylique et éthylique" j'ai en vue les alcools absolus obtenus en distillant d'abord les deux liquides sur de la chaux, puis de nouveau après la dissolution de sodium. L'alcool méthylique, exempt d'acétone, de la fabrique de KAHLBAUM à Berlin est déjà à peu près absolu. Les alcool ont été conservés dans des flacons munis de capsules en verre rodées.

2) Ann. Chim. Phys. 58, 5.

férences moins distinctes et de tâcher d'en chercher d'autres encore.

Il est notoire que, pendant les années qui se sont écoulées depuis 1835, l'on a observé plusieurs différences dans la façon d'agir des deux alcools, différences qui dans la majeure partie des cas sont de nature quantitative, quelquefois cependant de nature qualitative, et qu'il faut rapprocher évidemment des propriétés des deux groupes méthyle et éthyle.

Dans ce qui va suivre j'appelerai l'attention sur plusieurs différences entre les alcools méthylique et éthylique, considerés exclusivement comme dissolvants; je ne m'occuperai pas pour le moment d'autres points de différence souvent assez importants; l'occasion se présentera peut-être de revenir plus tard sur ce sujet.

Nous possédons plusieurs observations sur la solubilité de différentes substances dans les premiers termes de la série des alcools; le nombre pourtant en est assez restreint, surtout pour l'alcool méthylique. Dumas et Péligot ont déjà fait quelques remarques concernant ce sujet, remarques cependant qui ne sont que de nature générale.

Ainsi ils disent, page 18 de leur mémoire: „L'esprit de „bois agit sur les sels comme dissolvant à peu près à la „manière de l'alcool. Il précipite les sulfates de leurs dis„solutions aqueuses. Il dissout le chlorure de calcium en „abondance et forme avec lui une combinaison cristallisable," et plus loin: „Comme dissolvant l'esprit de bois est moins „apte que l'alcool à dissoudre des corps qui exigent des „dissolvant très-hydrogénés, mais il est plus propre que lui „à dissoudre des substances riches en oxygène. Il nous „semble en un mot qu'en disant eau, esprit de bois, alcool, „éther, nous donnons une idée précise du rang et de la „tendance de chacun de ces corps. On voit que l'esprit de „bois interviendra avec profit dans l'analyse des corps or„ganisés." Il semble donc que les observations des deux savants sur le pouvoir dissolvant de l'alcool méthylique ne

soient pas fondées sur des nombres, mais qu'elles soient plutôt pour ainsi dire de nature qualitative. Probablement il faut attribuer à ce fait la réserve avec laquelle BERZÉLIUS fait mention de l'opinion des savants français, citée ci-dessus. Il dit[1]: „Comme l'esprit de vin, il (l'esprit de bois) „est un dissolvant pour certains sels, tandis que d'autres „ne s'y dissolvent pas. Il dissout les mêmes sels environ „que le premier et se combine à plusieurs d'entre eux en „forme d'eau de cristallisation. Il dissout une quantité no„table de corps végétaux, p. e. les résines, les huiles vola„tiles, le sucre, etc., en imitant toujours l'esprit de vin, „cependant tout en dissolvant plus abondamment les sels, „et moins largement les résines, comme DUMAS et PÉLIGOT „croient l'avoir trouvé." Il faut attribuer peut-être à l'hésitation avec laquelle BERZÉLIUS s'est exprimé le fait, que la plupart des traités de chimie ne disent rien de la différence dans le pouvoir dissolvant des deux alcools, différence souvent assez notable d'après plusieurs déterminations de solubilité comparatives dans les deux alcools de substances de nature très-différente. Il en est ainsi p. e. des ouvrages de GMELIN, LÖWIG, KOLBE, REGNAULT, GERHART, BEILSTEIN et des Dictionnaires de WATTS, WURTZ, FEHLING et LADENBURG.

Des déterminations de solubilité dans l'alcool méthylique font pour ainsi dire totalement défaut. Il n'en est pas ainsi pour l'alcool éthylique; cependant un grand nombre d'entre elles ont été faites avec un alcool plus ou moins dilué, tandis qu'en premier lieu il est nécessaire d'avoir des données qui aient trait à l'alcool absolu. Pour ce dernier l'on a souvent établi qualitativement l'existence ou la non-existence de la solubilité, notamment pour un grand nombre de sels. Ainsi il est notoirement connu que les sulfates, les phosphates et les carbonates sont insolubles dans l'alcool ordinaire, tandis que les sels halogénés et les nitrates sont plus

1) Lehrbuch der Chemie, 3e Ed. T. 8, p. 519.

ou moins solubles; des déterminations quantitatives cependant avec l'alcool absolu n'ont pas été faites d'une façon quelque peu complète et systématique. De plusieurs hydrates l'insolubilité dans l'alcool éthylique absolu est indiquée dans les grands traités de chimie ou dans les dictionnaires. De même ces observations n'ont pas été étendues à l'alcool méthylique absolu; s'il en avait été ainsi l'on aurait dû observer les phénomènes inattendus et assez intéressants d'après mon avis dont je parlerai tout à l'heure.

Dans le livre de GMELIN [1]) l'on trouve cité plusieurs données relatives à la solubilité de différents corps dans l'alcool éthylique; cependant la plupart d'entre elles concerne l'alcool plus ou moins dilué [2]). GMELIN donne la règle suivante: „Toutes les combinaisons inorganiques qui se dissolvent dans „l'esprit de vin sont également solubles dans l'eau, ce qui „n'est pas valable en sens inverse; les substances qui se „dissolvent dans tous les deux sont plus solubles dans l'eau „que dans l'alcool, et plus solubles dans l'alcool dilué que „dans l'alcool absolu. Le sublimé et le nitrate de mercure „font exception. Tous les sels déliquescents sont solubles „dans l'alcool à l'exception du carbonate et de l'hypophos„phite de potasse, tous ceux qui s'effleurissent sont inso„lubles" [3]).

On sait depuis longtemps déjà que l'alcool ordinaire peut se combiner à plusieurs sels et quelques bases, et qu'il peut par conséquent occuper la place de l'eau de cristallisation. DUMAS et PÉLIGOT ont demontré pour le chlorure de calcium et pour l'oxyde de baryum qu'il en est ainsi pour l'alcool

---

1) Handb. d. org. Ch. 4e Ed. (1848) p. 595.

2) Il en est ainsi des recherches e. a. de M. HUGO SCHIFF de M. GERARDIN et de M. BODLÄNDER, faites dans le but d'examiner l'influence de l'alcool éthylique sur la solubilité des sels dans l'eau (voir plus loin).

3) Comme les phénomènes de la déliquescence en de l'efflorescence dépendent, comme l'on sait, uniquement du degré d'humidité et de la température de l'atmosphère ambiante, ils ne peuvent servir de principe exact pour la division des sels.

méthylique; ces observations ont été étendues plus tard à d'autres sels encore qui se combinent tous aux deux alcools et, autant que je sache, en quantités moléculaires égales pour les deux alcools [1]). Une observation intéressante cependant, restée isolée jusqu'ici, est celle de KLEBS [2]), savoir que le sulfate de cuivre anhydre, en contact avec l'alcool méthylique absolu, se dissout un peu en colorant l'alcool en bleu-vert tendre, la portion non dissoute du sel restant blanche. L'on sait que le sulfate de cuivre anhydre est recommandé comme réactif sur l'absence de l'eau dans l'alcool éthylique absolu; au cas où il y ait encore de l'eau le sulfate blanc se colore en bleu. En appliquant cette réaction à l'alcool méthylique, KLEBS observait le phénomène cité ci-dessus, phénomène qui constitue une différence intéressante entre les deux alcools. KLEBS a établi encore qu'en ajoutant à la solution du sulfate anhydre dans l'alcool méthylique $^1/_{10}$ de son volume d'eau, le sulfate dissout est précipité en forme d'hydrate [3]) et que l'alcool se décolore. Par conséquent, dit M. KLEBS, l'alcool méthylique aqueux abandonne de l'eau au sulfate cuivrique, de même que l'alcool éthylique dilué; au contraire l'alcool méthylique absolu dissout le sulfate anhydre, l'alcool ordinaire ne le fait pas, et quand le premier alcool se colore en bleu-vert il est totalement ou à peu près anhydre. Quelques années plus tard M. DE FORCRAND [4]) a établi que c'est la combinaison $CuSO_4$ 2 CH_4O qui prend naissance, celle-ci se dissolvant un peu dans l'alcool méthylique.

Il faut encore appeler l'attention sur la différence observée par DUMAS et PELIGOT entre les deux alcools par rapport à l'oxyde de baryum. Tandis que l'alcool méthylique s'y combine de suite avec dégagement d'une quantité considérable de chaleur, l'action de l'alcool éthylique est imperceptible et

---

1) M. SIMON (J. Pr. Ch. (1879) 20, 371) cependant, pour le chlorure de lithium, donne les formules LiCl 4 Ae et LiCl 3 M.

2) Journ. für Prakt. Chem. (2) **25**, 526.

3) M. KLEBS ne dit pas quel hydrate se sépare (voir plus loin).

4) C. R. **102**, 551.

très-lente; M. Berthelot a démontré, qu'à longue l'alcool ordinaire dissout de même une quantité considérable d'oxyde de baryum. Ces deux solutions présentent encore une différence remarquable, comme l'a observé M. de Forcrand [1]). Si l'on ajoute un peu d'eau aux deux solutions, celle dans l'alcool éthylique devient trouble en séparant de l'hydrate de baryte, celle dans l'alcool méthylique cependant reste claire. Je reviendrai bientôt sur les observations de M.M. Klebs et de Forcrand.

Ensuite il faut citer encore la différence entre les deux alcools par rapport à la nitroglycérine, au collodion, à l'huile de térébenthine, au sulfure de carbone et au pétrole. Le premier liquide se mélange en toutes proportions avec l'alcool méthylique, tandis qu'il est peu soluble ou insoluble dans l'eau et dans les alcools supérieurs. Quelques goutes d'eau, ajoutées à la solution méthylalcoolique, font précipiter la nitroglycérine; l'on sait qu'avant l'invention de la dynamite par M. Nobel la nitroglycérine fut transportée en forme d'une solution méthylalcoolique; arrivée au lieu destination on en séparait l'explosif par l'addition d'un peu d'eau. Le collodion (cellulose nitrée) se dissout également dans l'alcool méthylique et non dans l'homologue supérieur [2]). Quant à l'huile de térébenthine, les deux alcools se comportent en sens contraire. L'alcool éthylique s'y mélange en toutes proportions avec abaissement léger de la température; une quantité minime d'eau provoque la séparation en deux couches. L'alcool méthylique au contraire ne dissout que très-peu d'huile de térébenthine. J'ai fait quelques expériences sur ce sujet. Si l'on ajoute à 10 c.c.m. d'alcool méthylique, goutte à goutte et en se servant d'une burette, de l'huile de térébenthine, la solution est saturée par, 2.8 à 2.9 c.c.m.; elle reste trouble en la secouant à la température ordinaire, elle devient limpide en la chauffant très-peu. Inversement, si l'on additionne de l'alcool méthylique à 10 c.c.m. d'huile de térébenthine, le

1) C. R. 102, 1397.
2) Eder, B. B. XIII, 184.

point de saturation est atteint déjà avec 0.25 c.c.m. de l'alcool. Il résulte de l'expérience suivante de quelle façon une petite quantité d'eau influence la solubilité dans l'alcool éthylique, et quelle grande influence exerce la température. Si l'on ajoute à 22° a 15 c.c.m. d'alcool ordinaire de 90 °/₀ 2.5 c.c.m. d'huile de térébenthine, le liquide reste limpide; un abaissement de la température d'environ deux degrés suffit cependant pour provoquer la séparation en deux couches, phénomène dont on connaît, comme l'on sait, d'autres exemples encore [1]). Le sulfure de carbone se comporte à peu près de la même façon que l'huile de térébenthine. Miscible à la température ordinaire en toutes proportions avec l'alcool éthylique, il ne se dissout dans l'alcool méthylique (comme dans l'alcool ordinaire de 96 °/₀) que jusqu'à une certaine limite, quoique cette solubilité soit assez notable. Quant au pétrole ordinaire, ce liquide à une température un peu élevée est miscible à l'alcool éthylique en toutes proportions; au refroidissement le mélange se trouble et se sépare en deux couches, la solubilité à la température ordinaire n'étant pas très grande. L'alcool méthylique et le pétrole ne se dissolvent réciproquement que fort peu, tout aussi peu à une température élevée [2]).

Il est généralement connu, que plusieurs hydrates de carbone sont plus solubles dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique, et qu'on a tiré parti de cette différence, d'une part si l'on veut obtenir quelques uns de ces corps en forme de cristaux bien formés, d'autre part dans l'extraction et le dosage de la raffinose dans le sucre de betterave.

Du reste l'on ne sait presque rien de l'alcool méthylique considéré comme dissolvant, de sorte que les auteurs des traités de chimie modernes n'ont rien à ajouter aux remarques générales, faites à ce sujet par Dumas et Péligot. Cependant je venais de remarquer déjà que la plupart d'en-

---

1) Voir e. a. le travail récent de M. H. Pfeiffer, Z. f. phys. Ch. IX, 444.
2) Voir Donath, Chem Zt. 1892, n°. 35, 593, note.

tre eux ne font pas même mention de ces observations, un peu vagues il est vrai, des savants français, circonstance que j'ai attribuée déjà à l'hésitation avec laquelle BERZÉLIUS s'est exprimé sur ce point. Même la conception de la grande analogie entre les deux alcools [1]), correcte sans doute en sens général, a conduit à envisager ces deux corps, considérés comme dissolvants, comme à peu près identiques. Ainsi GMELIN dit p. e. [2]): „L'esprit de bois possède par rapport aux sels un pouvoir dissolvant identique à celui de l'esprit de vin, il précipite les sulfates de leurs solutions aqueuses, il se mélange aux huiles volatiles et grasses et dissout plusieurs résines;" M. BEILSTEIN [3]): „L'alcool méthylique dissout les corps gras, les huiles, les sels, etc. de la même façon que l'esprit de vin; pour cette raison on en fait souvent emploi dans l'industrie (en Angleterre) au lieu de ce dernier;" et M. SCHÜTZENBERGER [4]): „L'alcool méthylique est un bon dissolvant pour les résines, les corps gras et beaucoup de principes organiques riches en carbone." Ces conceptions ne sont pas tout à fait d'accord avec les observations que j'ai pu faire; la solubilité des sels dans la majeure partie des cas est beaucoup plus grande pour l'alcool méthylique que pour l'alcool ordinaire; au contraire les corps gras solides et liquides, plusieurs carbures d'hydrogène sont considérablement moins solubles dans le premier que dans le second alcool; (du reste cette solubilité même n'est pas très-notable.) Pourtant celle des résines est à peu près la même pour les deux alcools; elle est souvent très-considérable, notamment pour toutes celles qui sont employées dans la fabrication des vernis.

Dans l'Encyclopédie Chimique de M. FREMY [5]) cependant

---

1) BEILSTEIN, Org. Chem. 2e Ed. p. 235. L'alcool méthylique est un liquide à tout égard analogue à l'alcool éthylique.

2) Handbuch d. organ. Chem. 4e Ed. T. I, p. 226.

3. l. c.

4) Chimie générale, IV, p. 106.

5) Tome VI, 2. PRUNIER. Les alcools, p. 2.

nous retrouvons les remarques générales de Dumas et Péligot: „Les propriétés dissolvantes de l'alcool méthylique sont en quelque sorte intermédiaires entre celles de l'alcool ordinaire et celles de l'eau." Toutefois jusqu'à quel point cette conception est correcte et dans quels cas et à quel degré l'alcool méthylique comme dissolvant diffère de son homologue supérieur et s'approche de son homologue inférieur, l'eau, tout cela est chose à peu près inconnue jusqu'ici.

Dans ces derniers temps cependant et après que la plupart des observations suivantes, commencées il y a quatre ans environ, aient été faites déjà, quelques chimistes ont publié aussi quelques déterminations de solubilité dans les deux premiers alcools. Il en est ainsi de MM. Timofejew [1]), Etard [2]), Délépine, (voir plus loin).

Dans le tableau I j'ai réuni les déterminations de solubilité de plusieurs corps, notamment de sels, dont la plupart cristallise sans eau de cristallisation. Ces déterminations n'ont été faites pour chaque corps, à l'exception de quelques uns, qu'à une seule température, la même pour les deux alcools et qui approchait toujours celle du laboratoire. Aussi avais-je en vue plutôt une comparaison des deux alcools qu'une étude de la solubilité de différents corps dans les alcools, étude qui devrait s'étendre nécessairement à des températures variées [3]). Les déterminations ont été faites dans de petits flacons, fermés par des bouchons en caoutchouc; les sels étaient recristallisés, pour la plupart en forme de très-petits cristaux, et séchés, soit à 120° ou à 130° environ, soit à une température plus élevée. Ils furent d'abord laissés en contact avec l'alcool pendant

---

1) C. R. 112, 1223.

2) C. R. 114, 112.

3) Un tel travail cependant, en premier lieu avec l'alcool méthylique, mérite l'attention, surtout depuis que la théorie de la dissociation électrolytique a mis au jour la propriété singulière de l'eau (seul dissolvant étudié comme tel d'une façon étendue) de séparer les sels etc. en ions et de provoquer ainsi la conductibilité électrolytique.

quelques jours à une température approchait autant que possible celle à laquelle les flacons, secoués de temps à temps, furent constamment maintenus pendant 6 à 7 heures. La température du grand bain-marie, dans lequel les flacons furent placés, variait tout au plus pendant toute la journée de quelques dixièmes de degré. La solution fut versée dans un petit flacon à peser, celui-ci placé dans le vide à côté de chlorure de calcium, puis dans un exsiccateur à acide sulfurique et enfin, s'il y avait lieu, séché encore dans l'étuve. Quelques solutions ont dû être filtrées; les nombres ainsi obtenus ne peuvent être très-exacts et n'ont qu'une valeur qualitative, surtout à cause de la volatilité des dissolvants. Quant à la représentation des résultats, j'ai calculé la solubilité sur 100 gr. du dissolvant; j'y ai joint, comme l'a fait aussi M. Timofejew [1]), la solubilité moléculaire, savoir le nombre des molécules de chacun des alcools sur une molécule du corps dissous.

Les résultats obtenus permettent les conclusions suivantes. Si l'on considère les poids et non les quantités moléculaires, l'on voit que tous les sels sans exception sont plus solubles dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique. Parfois la différence est très-grande, tout aussi bien pour les sels assez facilement solubles [H_4AzAzO_3, H_4AzBr, KJ, KCAz, NaBr, $NaAzO_3$, ($BaBr_2$), $Hg(CAz)^2$] que pour ceux dont la solubilité est moindre (H_4AzCl, KCl, KBr, NaCl, $NaAzO_3$, $Pb(AzO_3)^2$); parfois la différence est relativement minime (NaJ, $AgAzO_3$, $HgCl_2$, HgJ_2, $AzH_2OH . HCl$). Puis il est évident que, comme dans l'eau, les sels de sodium examinés sont plus solubles dans les alcools que les sels de potassium correspondants; que

1) C. R. 112, 1137, 1223. Au moment où M. Timofejew publiait ses déterminations de solubilité de quelques corps dans les trois premiers termes de la série des alcools, j'avais effectué déjà la plupart des déterminations citées; celles-ci étant commencées en 1888. Seulement celles ayant trait à la solubilité de quelques sels dans un mélange de quantités égales des deux alcools, et celles des sels hydratés sont de date ultérieure. Voir ce Rec. X, 102. Note.

les iodures des métaux alcalins se dissolvent plus aisément que les bromures et ceux-ci mieux que les chlorures des mêmes métaux. Au contraire le chlorure de mercure se dissout plus facilement que l'iodure; il en est ainsi pour l'eau. Parmi les nitrates la grande solubilité du nitrate d'ammonium dans l'alcool méthylique est à remarquer [1]), de même la grande différence de solubilité dans l'alcool éthylique pour les deux sels KJ et NaJ. Le sucre de lait et le sucre de canne, insolubles comme l'on sait dans l'alcool éthylique, se dissolvent très-peu dans son homologue inférieur; le dernier peut être obtenu en forme de petits cristaux bien formés.

Il a été prouvé ainsi par ces déterminations de solubilité que la règle de Dumas et Péligot est valable pour presque tous les sels, pour les hydrates de carbone, pour l'urée, et pour l'ammoniaque [2]). Tous ces corps sont plus solubles dans l'eau que dans l'alcool méthylique, et plus solubles dans ce dernier liquide que dans l'alcool ordinaire. Cette règle est aussi applicable au soufre, à l'iode, aux corps gras, aux carbures d'hydrogène [diphényle, naphtaline, huile de térébenthine, huiles minérales, pétrole] et au sulfure de carbone. Ces derniers corps sont moins solubles dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique, moins solubles encore ou insolubles dans l'eau. Cependant la règle ne compte pas pour la nitroglycérine, pour le collodion, pour le chlorure et l'iodure de mercure, pour l'acide sulfureux, pour l'acide chlorhydrique [3]) [et probablement pour la plupart des gaz], pour les corps nitrés aromatiques, examinés par moi; toutes ces substances se dissolvent plus facilement dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique ou dans l'eau; pour eux la succession:

---

1) L'on pourrait profiter peut-être de cette propriété dans la manufacture de cette substance, ingrédient important de plusieurs mélanges explosifs, en substituant l'alcool méthylique à l'alcool ordinaire.

2) Voir p. 127. L'ammoniaque fait donc exception à la règle que les gaz sont plus solubles dans l'alcool éthylique que dans l'eau. Des déterminations de solubilité des gaz dans l'alcool méthylique font presque totalement défaut.

3) Voir p. 128, 129.

eau, alcool méthylique, alcool éthylique, n'est pas valable. Il est à peu près certain, qu'une extension de ces déterminations de solubilité dans le domaine de la chimie organique augmentât encore considérablement le nombre des exceptions et diminuât ainsi la portée de la règle de DUMAS et PÉLIGOT.

Quant à la solubilité moléculaire, elle est également pour la plupart des sels plus notable pour l'alcool méthylique que pour l'alcool éthylique. Le $AgAzO_3$ le $HgCl_2$, le $CdCl_2$ sont les seuls qui fassent exception; ces corps comme l'acide chlorhydrique, la diphénylamine, les carbures d'hydrogène, les corps gras, pour être dissous, demandent un nombre moins grand de molécules d'alcool éthylique que d'alcool méthylique.

Les particularités suivantes méritent encore d'être mentionnées spécialement. Le chromate de sodium colore en jaune l'alcool méthylique, tout en laissant l'alcool éthylique non-coloré, ce sel étant insoluble dans le dernier liquide. Le chlorure de cuivre, additionné d'alcool méthylique, s'échauffe jusqu'à l'ébullition de l'alcool en donnant lieu à la formation d'un corps cristallin [1]; avec l'alcool éthylique l'échauffement n'est que très-peu considérable, tandis que le sel anhydre conserve sa forme pulvérisée. Pour le bromure de baryum l'échauffement par l'alcool méthylique est de même très-notable, le sel se dissolvant en même temps considérablement; avec l'alcool éthylique aucun échauffement n'est perceptible et la solubilité est aussi très-petite. Il semble que cette différence des deux alcools par rapport au dernier sel soit due à la formation d'une combinaison avec l'alcool méthylique; l'on peut obtenir du moins une masse cristalline dont l'analyse cependant n'a pas encore donné de bons résultats. Le $BaBr_2$ se comporterait donc comme le $HgCl_2$ [2]), le $CuCl_2$ et quelques sulfates anhydres (voir plus loin), ces sels se combinant à l'alcool méthylique et non à l'alcool

1) $CuCl_2$ 2 M. d'après M. ETARD. C. R. 114. 112.

2) $HgCl_2$ 2 M. d'après M. TIMOFEJEW. C. R. 112. 1223.

éthylique. L'iodure de sodium s'échauffe aussi avec l'alcool méthylique, ce que l'homologue supérieur fait peu ou prou; comme les cristaux très-bien formés qui se déposent restent limpides, après un échauffement à 100°, ils ne contiennent pas de l'alcool méthylique. Le chlorure de fer et le chlorure de cadmium s'échauffent aussi considérablement avec l'alcool méthylique.

Je venais de remarquer que dans ces derniers temps d'autres chimistes ont publié aussi quelques déterminations de solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. M. Bourgoin [1]) s'était occupé déjà en 1878 de la solubilité de plusieurs acides organiques dans l'alcool éthylique; M. Timofejew [2]) a déterminé la chaleur de dissolution et la solubilité de quelques acides et de quelques autres corps dans les trois premiers alcools. Quant aux acides j'ai fait une expérience avec l'acide oxalique anhyde; pourtant comme l'éthérification de l'alcool, surtout de l'alcool méthylique, après un contact un peu prolongé, était déjà en 1878 assez avancée, je n'ai plus étudié d'autres acides. En ce qui concerne les autres substances étudiées par M. Timofejew [CdJ_2, $HgCl_2$, urée et naphtaline], nos observations sont suffisamment concordantes pour le $HgCl_2$ et l'urée (outre pour la solubilité de ce dernier corps dans l'alcool éthylique), ce qui résulte du tableau suivant. Le CdJ_2 n'a pas été examiné par moi; pour la naphtaline l'écart des températures est trop notable.

		m. [3])		
Substance.	T.	Méth.	Eth.	
$HgCl_2$	8°.5	25	13.1	Tim.
„	19°.5	16		d. B.
„	20°	16.2	12.4	T.
„	25°	12.7	11.9	d. B.
„	38°.2	6.8	10.6	T.

1) Bull. **29**. 242.

2) C. R. **112**. 1137, 1223.

3) 1 mol. substance sur m. mol. des alcools.

Substance.	T.	m. Meth.	m. Eth.	
urée	19°.0		25.7	d. B.
"	19°.5	8.6	25.8	"
"	20°	8.7	24.5	T.
"	40°	5.1	14.3	T.
naphtaline	11°	84	45	T.
"	20°	49.5	29.4	d. B.

M. Timofejew a observé pour l'alcool méthylique et le chlorure mercurique la formation d'une combinaison ($HgCl_2$ . . 2 M.) qui ne prend pas naissance avec les autres alcools. Quant à la règle générale que M. Timofejew croit pouvoir déduire de ses observations, à savoir que pour les trois alcools la solubilité moléculaire et la chaleur de dissolution varient en sens inverse, il me semble que le nombre des cas étudiés par lui soit encore trop restreint pour permettre la déduction d'une telle règle. Tout ce que j'ai observé (qualitativement) de la chaleur de dissolution des sels me fait présumer au contraire que presque tous les sels se comporteront comme l'urée, qui fait exception à cette règle, de sorte que pour les sels la solubilité tout aussi bien que la chaleur de dissolution sera plus notable pour l'alcool méthylique que pour l'alcool éthylique [1]).

M. Etard s'est occupé récemment d'une étude sur les composés organiques comme dissolvants des sels [2]). Les sels qu'il a étudiés sont les chlorures mercurique et cuivrique; parmi le grand nombre de dissolvants figurent aussi les deux premiers alcools [3]). Pour le $CuCl_2$ M. Etard a observé

1) Je veux faire remarquer ici que le $HgCl_2$, le CdJ_2, le $CdCl_2$ et le $AgNO_3$ sont les seuls sels dont la solubilité moléculaire soit plus grande pour l'alcool éthylique que pour l'alcool méthylique. L'on sait du reste que quelques sels de cadmium et de mercure s'éloignent aussi en quelques cas des autres sels.

2) C. R. **114**. 112.

3) Il est à remarquer que l'acide formique dont M. Etard ne parle pas, d'après quelques observations provisoires faites il y a quelque temps déjà, dissout également quelques sels qui sont insolubles dans l'acide acétique.

au dessus de 30° la formation de la combinaison cristallisée verte $CuCl_2 . 2 M$. qui donne une solution verte, tandis qu'au dessous de 30° le $CuCl_2$ fait naître une solution brune. J'ai observé aussi pour l'alcool méthylique, qui au contact avec le sel s'échauffe jusqu'à l'ébullition, la formation, après refroidissement, d'une combinaison très-bien cristallisée qui dans les mêmes circonstances ne se forme pas avec l'alcool éthylique; pourtant je ne l'ai pas analysée. Pour le $CuCl_2$ M. Etard a observé une solubilité constante; sur 100 p. de la solution méthylalcoolique 37.5 p. de $CuCl_2$ sont présentes à des températures différentes (au dessous et au dessus de 30°?). J'ai observé (pour la combinaison cristallisée $CuCl_2 . 2 M$.) à 15°.5 ± 40 p. $CuCl_2$ [68 p. $CuCl_2$ sur 100 p. d'alcool méthylique = 40.5 p. $CuCl_2$ sur 100 p. de la solution]. Pour l'alcool éthylique je n'ai pas observé une solubilité constante, mais une faible diminution avec l'abaissement de la température. La solution saturée à 21°.5 avec n = 53.9, refroidie à 15°.5 pendant plusieurs heures, fait naître un faible dépôt du sel; n est devenu alors = 52.9. Pour le $HgCl_2$ M. Etard a constaté à 38° la transformation brusque d'une courbe en une droite: M. Timofejew qui indique la température de 35° veut expliquer ce changement par la formation du corps $HgCl_2 . 2 M$, dont il a constaté l'existence, mais dont M. Etard ne fait pas mention. Quand on trace la courbe en se servant des nombres (de solubilité moléculaire) indiqués par M. Timofejew et par moi, l'on peut constater qu'elle est presque droite.

J'ai fait aussi quelques déterminations de solubilité d'un mélange de deux sels ($NaBr + H_4AzBr$, $H_4AzBr + H_4AzAzO_3$) dans l'alcool méthylique et de trois sels ($NaBr$, H_4AzBr, H_4AzAzO_3) dans une mélange de volumes égaux des deux alcools (voir le tableau).

J'ai déterminé (en commun avec M. van Leent, chimiste adjoint du laboratoire) la solubilité de l'ammoniaque et du bioxyde de soufre dans les deux alcools. Dans ce but nous nous sommes servis de petites boules en verre mince (de

2 à 3 c.c.m.), munies d'un tube long et de poids connu. Par un tube effilé l'on introduit les gaz secs dans les boules remplies à moitié environ avec les deux alcools; elles furent placées deux à deux dans un bain d'eau à température constante, de telle sorte qu'on put faire passer alternativement le courant des gaz dans l'une des deux boules. Après la première saturation approximative les boules furent abandonnées à elles mêmes pendant plusieurs minutes dans le but d'établir l'équilibre de la température, puis on y introduisit de nouveau le courant des gas. Ces opérations furent répétées à plusieurs reprises, ce qui est nécessaire pour être sûr de la saturation. Les boules saturées ainsi furent fermées à la lampe et pesées; elles furent titrées en les brisant dans un flacon bien bouché qui contenait déjà une certaine quantité de liqueur à titrage, diluée un peu. Voici les résultats obtenus pour l'ammoniaque (Barom ± 760 m.m.):

T	M.			Ae		
	π	n	m×100	π	n	m×100
0°	29.1, 29.4 / 29.5, 29.3 } 29.3	41.5	128	19.6, 20.2 / 19.5, 19.4 } 19.7	24.5	151
6°	26	35.2	151	17.1 [1])	20.6	179
11°.7	23.5	30.7	173	14.1	16.4	225
14°.7	21.8	27.9	191	13.2	15.2	243
17°	20.8	26.3	202	12.6	14.7	256
22°	18.3	22.4	237	10.9	12.2	302
28°.4	14.8	17.4	305	9.2	10.1	373

π = pourcents d'ammoniaque.

n = nombre des parties sur 100 p. du dissolvant.

m = nombre des molécules d'alcool sur une mol. H_3Az.

La représentation graphique donne pour les nombres π une droite dans le cas de l'alcool méthylique; il en est ainsi ou du moins à peu de choses près pour l'alcool éthylique. Les nombres de la solubilité moléculaire donnent des lignes

1) 17.4 à 5°.5.

légèrement courbées et non des droites; cette solubilité pour les deux dissolvants s'approche de plus en plus avec l'abaissement de la température.

Pour l'eau π est égal à 47.1 °/₀ à 0°, donc 100 m = 106.

M. Delepine vient de publier des déterminations de solubilité de l'ammoniaque dans l'alcool éthylique absolu et dilué [1]). Il trouve pour l'alcool absolu des nombres inférieurs de quelques unités à ceux que nous avons obtenus, ce dont j'ignore la cause, à savoir à 0° 16.6 °/₀; 10° 13.8 °/₀; 20° 9.5 °/₀ et 30° 6.45 °/₀. Pour l'alcool méthylique purifié (l'alcool contenait une quantité d'acétone inférieure à 3 °/₀) M. Delepine a trouvé 28.3 °/₀ à 0°, tandis que nous avons observé 29.3 °/₀ pour l'alcool pur.

M.M. Pagliani et Eno [2]) ont établi que pour les alcools propylique et isobutylique la solubilité de l'ammoniaque est plus petite que celle dans l'eau, M. Naccari [3]) ayant démontré déjà qu'il en est ainsi pour l'alcool éthylique. Les premiers chimistes font remarquer encore que pour ces trois alcools la solubilité va en diminuant avec l'augmentation des poids moléculaires; il faut y ajouter l'alcool méthylique avec lequel les chimistes italiens n'ont pas opéré.

Voici les nombres observés pour le bioxyde de soufre (Bar. 760 à 770):

T	M.		Ae.	
	π	m × 100	π	m × 100
0°	71.1 °/₀	81	53.5 °/₀	121
7°	59.9	133	45.—	170
12°.3	52.2	183	39.9	209
17°.8	44.–	255	32.8 [4])	285
26°	31.7	425	24.4	431

1) Journ. Pharm. Chim. 1892, **25**, 496 par Chem. Zt. Rep. 1892, **16**, p. 181.
2) Gazz. Chim. 1883, 278.
3) Acc. Torino XVI, (1879).
4) à 18°.2.

Les lignes tracées avec les nombres π sont des droites; pour la solubilité moléculaire on obtient deux courbes à peu près de la même forme que celles de l'ammoniaque, quoique au contraire elles s'écartent avec l'abaissement de la température; aux températures plus élevées elles s'approchent d'une droite. La solution aqueuse saturée à 0° (et 76 c.m.) contient d'après M. Roozeboom [1]) 19.1 °/₀ SO_2, donc m $\times$ 100 = 1510.

Pour l'acide chlorhydrique gazeux j'ai trouvé les résultats suivants:

T	M		T	Ae.	
	π	m × 100		π	m × 100
−10°.3	54.6 °/₀	94.5	0°	45.4 °/₀	95.1
0°	51.3, 51.3	108	6°.5	44.2	100
18°	46.9, 47	131	11°.5	42.7	106
31°.7	43	151	19°.2	41 [2])	114
			23°.5	40.2	118
			32°	38.1 [3])	128

La représentation graphique donne pour les nombres π et m des droites. La variation de la solubilité de ce gaz avec la température n'est donc pas si notable que celle des deux autres gaz; l'on sait qu'il en est ainsi par rapport à l'eau. La solubilité dans ce dernier dissolvant est inférieure à celle dans les deux alcools (d'après M. Kolb à 0° π = 43.1, donc m $\times$ 100 = 265).

En considérant la solubilité moléculaire des trois gaz dans les trois dissolvants la succession suivante se présente, cette solubilité étant la plus importante pour le premier liquide et la plus petite pour le dernier:

H_3Az: eau, alc. méth., alc. éthyl.
SO_2: alc. méth., alc. éthyl., eau.
HCl: alc. éthyl., alc. méth., eau.

1) Ce Rec. III, 46.
2) Moyenne de 41.2, 41 et 40.7.
3) 38.4, 37.8.

Je veux appeler encore l'attention sur la façon dont se comporte l'alcool méthylique par rapport à quelques sulfates anhydres. Le fait intéressant observé par M. Klebs, puis étudié aussi par M. de Forcrand [1]), que le sulfate de cuivre anhydre, insoluble dans l'alcool ordinaire, se dissout un peu dans l'alcool méthylique, avec une couleur bleu-verdâtre, est resté isolé jusqu'ici. J'ai pu observer que d'autres sulfates anhydres se comportent de la même manière, notamment les sulfates de magnésium, de zinc, de nickel et de cobalt; le tableau en contient les déterminations de solubilité à la température ordinaire. Les deux premiers sels en poudre fine, mis en contact avec de l'alcool méthylique, se prennent bientôt, après une ou plusieurs heures, en une masse cohérente cristalline en se dissolvant en même temps. Le sulfate de cobalt, quoique colorant promptement l'alcool méthylique en rose tendre, ne se combine pourtant que très-lentement à l'alcool. Mis dans un flacon bien bouché, ou en tube scellé, l'on voit après quelques jours apparaître dans la poudre amorphe rose-claire du sulfate anhydre des taches cristallines d'un rose plus foncé qui se développent de plus en plus. Tout le sel à peu près se prend ainsi en une masse cristalline; je l'ai analysée en la lavant d'abord par de l'alcool méthylique, ensuite par de l'éther sec, puis en la séchant promptement à $\pm$ 35°; 0.325 gr. du sel ainsi séchés (chauffés d'abord à 65°, puis mouillés par quelques gouttes d'eau, enfin chauffés a 115° — 120°) ont donné 0.2580 gr. $CoSO_4 . 1\ aq = 0.231$ gr. $CoSO_4$.

Calc. p. $CoSO_4 . 2\ M.$		Trouvé.
M.	29.3	29.—

L'analyse des combinaisons de sulfate de zinc et de magnésium avec l'alcool méthylique n'a pas donné de bons résultats. Il semble que les masses fines cristallines abandonnent de l'alcool à l'éther ou à l'air avant qu'elles soient séchés. (Dans une expérience j'ai trouvé pour le sulfate de

1) Voir page 116.

magnésium 39.5 % M., tandis qu'on calcule pour $MgSO_4$ 2 M. 34.8 %, pour $MgSO_4$ 3 M. 44.4 %). Le sulfate de nickel ne se dissout que très-lentement en colorant l'alcool en vert; sa solubilité est plus petite que celle des autres sulfates; il paraît qu'après un contact de plusieurs mois il se soit formé des parties cristallines; cependant le phénomène n'est pas distinct. Je n'ai pas réussi à obtenir de cristaux en faisant évaporer dans un exsiccateur à chlorure de calcium les solutions méthylalcooliques des sulfates de magnésium, de zinc et de nickel [1]). Quant au sulfate de cuivre M. DE FORCRAND a démontré la présence dans la solution de la combinaison $CuSO_4$ 2 M.; ce chimiste l'a obtenue en forme de petits cristaux. M. KLEBS indique que le sulfate cuivrique anhydre en poudre, en contact avec l'alcool, reste blanc, M. DE FORCRAND au contraire a établi la transformation complète de la poudre blanche en petits cristaux légèrement teintés en bleu-verdâtre, et qui au microscope sont transparents; ils ont la composition indiquée. J'ai observé que la poudre blanche du sel anhydre ne se combine que très-lentement à l'alcool en se colorant légèrement; on peut du reste constater une transformation successive, comme dans le cas du sulfate de cobalt, mais moins vite. Il est à peu près certain, que la vitesse de la formation de cette combinaison dépendra de la manière dont on a préparé le sulfate anhydre, soit par échauffement direct à flamme nue, soit par échauffement à 250°, comme p. c. dans le cas du sulfate de calcium par rapport à l'eau [2]). M. KLEBS a observé encore qu'en ajoutant de l'eau à la solution de ce sulfate, celui-ci se dépose lentement en forme d'hydrate sans indiquer

---

1) Ces expériences cependant sont à répéter. La dernière solution, donne un résidu amorphe, vitreux, coloré en vert.

2) J'ai préparé tous les sulfates déshydratés par échauffement direct des sels (desséchés préalablement à ± 130°), tout en évitant le contact direct de la flamme et du ballon (en faisant emploi d'un bec à couronne) et en remuant constamment.

Leur solubilité dépendra probablement aussi du mode d'échauffement.

cependant quelle était la composition de cet hydrate. Puisque la connaissance de cette composition présentait quelque intérêt (comme l'on verra plus loin), j'ai analysé les petits cristaux bien formés, obtenus de cette façon; voici le résultat:

0.1616 gr. chauffés à 120° ont donné 0.1344 gr. $CuSO_4 . 1$ aq. Calculé pour $CuSO_4 . 3$ aq.: 16.85 % H_2O. Trouvé: 16.8 %.

Il résulte de ce phénomène et de cette analyse que, tandis que le corps $CuSO_4 . 2$ M. se dissout dans l'alcool méthylique, l'hydrate $CuSO_4 . 3$ aq. est insoluble ou de beaucoup moins soluble dans l'alcool un peu dilué.

Outre pour le sulfate de cuivre j'ai observé de même pour le sulfate de nickel la formation de petits cristaux, quand on dilue par de l'eau la solution du sulfate anhydre dans l'alcool méthylique. L'analyse de ces cristaux a démontré qu'on a affaire au corps $NiSO_4$, 5 aq.: 0.2420 gr. chauffés à 110° ont donné 0.1734 gr. de $NiSO_4 . 1$ aq.

Calculé pour $NiSO_4 . 5$ aq.: 29.4 % H_2O. Trouvé: 28.4 %.

Les solutions des sulfates de zinc, de magnésium et de cobalt ne donnent naissance à aucun dépôt, après dilution successive par des quantités croissantes d'eau.

L'alcool méthylique se comporte relativement aux sulfates hydratés et à d'autres hydrates de sels d'une façon imprévue et plus intéressante encore que par rapport aux sulfates anhydres. Les phénomènes observés présentent, d'après ce qu'il me semble, quelque intérêt général, d'une part en ce qui concerne la question, toujours discutée encore, si les hydrates des sels peuvent être présents tels quels dans leurs solutions, d'autre part en vue de l'étude des propriétés des solutions salines.

On admet généralement que les sulfates hydratés, les vitriols, soient insolubles dans l'alcool éthylique. Tout en croyant que cela soit un fait bien établi, j'étais frappé par la manière, tout à fait contraire, comme je pensais au début, dont se comporte l'alcool méthylique par rapport à plusieurs de ces sulfates. Car mis en contact et secoué avec le

$MgSO_4 . 7$ aq., le $ZnSO_4 . 7$ aq., le $CoSO_4 . 7$ aq., le $NiSO_4 . 7$ aq., le $NiSO_4 . 6$ aq., le $CuSO_4 . 5$ aq. et le $FeSO_4 . 7$ aq., l'alcool méthylique les dissout en abondance (jusqu'à 40 à 60 p. sur 100 p. de l'alcool). Le refroidissement qui accompagne le phénomène est pour quelques-uns des sulfates (notamment pour le sulfate de zinc) facilement perceptible. Les solutions obtenues ainsi, surtout celles qui sont concentrées, ne sont pourtant pas stables. Dans quelques-unes d'entre elles (Zn, Cu, Co, Mg), après plusieurs minutes ou quelques heures, dans d'autres (Ni, Fe), après un ou plusieurs jours ou semaines, un dépôt cristallin ou des cristaux bien formés commencent à prendre naissance [1]; la vitesse avec laquelle la formation des cristaux procède est très-différente. En même temps les solutions foncées et colorées des sulfates de cobalt, de nickel et de cuivre se décolorent presque totalement. Quelques gouttes d'eau ajoutées aux solutions concentrées de quelques-uns des sulfates (Zn, Cu, Co) provoquent la formation, pour ainsi dire momentanée, du dépôt cristallin, ou en favorisent la vitesse de formation pour d'autres (Mg, Ni); donc en faisant usage d'un alcool qui a attiré un peu d'humidité la formation spontanée du dépôt commence plus tôt. Une élévation de la température favorise également la vitesse de formation de ce dépôt; au contraire un abaissement de la température la ralentit. Pour le sulfate hydraté de magnésium l'influence de l'échauffement de la solution est très-curieuse; la solution concentrée de cet hydrate, dans laquelle la formation spontanée de cristaux, très-lente d'ailleurs, tarde à venir parfois quelques jours ou doit être provoquée par un cristal d'une préparation antérieure, chauffée doucement, devient trouble; au refroidissement elle redevient limpide, phénomène qui parait constituer pour ainsi dire une lutte pour l'eau entre l'alcool et le sel.

L'importance générale que peut présenter une étude plus détaillée des phénomènes observés, ressort, d'après ce qu'il

---

1) La solution saturée de $NiSO_4 . 6$ aq. est parfaitement stable.

me semble, de la considération que, tandis que jusqu'ici, lors de l'étude des sels hydratés dissous, l'on a presque toujours employé l'eau, donc le dissolvant qui est combiné déjà aux sels mêmes, l'on possède dans l'alcool méthylique (et éthylique?) un dissolvant pour un grand nombre de sels hydratés, qui diffère de l'eau de cristallisation et, chose à remarquer, qui n'enlève pas toujours celui-ci, mais peut dissoudre les sels hydratés tels quels. Car de tous les phénomènes observés il résulte bien réellement qu'on ait affaire à des solutions des hydrates dans l'alcool méthylique absolu, et non à des solutions de sels anhydres dans l'alcool dilué; donc il en résulte de plus que quelques hydrates tels quels dans certains cas peuvent exister au sein d'un dissolvant.

J'ai fait d'abord plusieurs déterminations de la solubilité des vitriols mentionnés [1]) et de quelques autres hydrates dans l'alcool méthylique de 100 °/₀ (p. sp. 0.794), de 90.5 °/₀ (p. sp. 0.821) et de 50 °/₀ (p. sp. 0.916) [2]). Dans ces déterminations je me suis servi de petits tubes à essai; ceux-ci remplis presque totalement par l'alcool et les cristaux, et fermés par un bouchon en caoutchouc, furent placés dans une position presque horizontale, les cristaux occupant la partie supérieure du tube; celui-ci fut aussi secoué de temps en temps. Par cette manière d'opérer la solution se saturait aussi vite que possible. Ceci était nécessaire parce que, comme je venais de la remarquer, plusieurs des solutions donnaient naissance spontanément à un dépôt cristallin (dont je traiterai encore), et le faillait décanter la solution des cristaux non dissous, avant que ce dépôt se formât. Pour faire durer le contact aussi longtemps que possible, j'ai fait usage parfois de tubes avertisseurs qui furent remplis quelques minutes avant ceux qui servaient à la déter-

---

1) A l'exception cependant du vitriol de fer. Ce sel se dissout promptement dans l'alcool méthylique; sa solution, à peu près incolore, s'oxyde pourtant rapidement à l'air en se colorant en brun.

2) Voir le tableau II.

mination même. Au moment où le dépôt commençait à se former dans le premier tube, la solution du second était versée dans un flacon à peser pour servir à la détermination de la solubilité [1]). Il résulte de cette façon d'opérer qu'il n'est pas du tout certain que les solutions fussent réellement saturées le phénomène de la formation spontanée d'un dépôt n'étant pas la conséquence de la saturation même, car les solutions diluées le font naître aussi. Pourtant les nombres obtenus dans quelques déterminations répétées pour un même hydrate sont assez concordants. La formation spontanée du dépôt cristallin dans des solutions plus diluées dure souvent très-longtemps, de même pour un sel dont cette formation, dans une solution à peu près saturée, a lieu déjà après 10 à 30 minutes. Il présentait quelques difficultés de placer les tubes un peu inclinés dans un bain à température constante; pourtant, vu la courte durée du contact dans la plupart des cas et l'exactitude à atteindre, il m'a paru suffisant de les mettre à un endroit où la variation de la température n'etait que peu notable. Pour les déterminations à des températures plus basses les tubes furent placés dehors, l'alcool étant préalablement refroidi; j'ai appelé déjà l'attention sur le fait, que la formation spontanée du dépôt dure alors plus longtemps qu'à une température plus élevée.

Je veux remarquer encore que, vu les résultats imprévus, obtenus avec l'alcool méthylique, j'ai examiné de nouveau

---

1) Comme parfois (pour un même sel) pour un tube rempli le temps écoulé jusqu'à la formation du dépôt différait beaucoup de celui pour un autre tube, sans que la cause en fût perceptible, j'ai opéré quelquesfois avec cinq tubes, remplis simultanément. Pour la détermination de la solubilité j'ai pris le tube dont le contenu restait le plus longtemps inaltéré et limpide. Je suppose que cette différence dans la conduite d'un même sel dans des circonstances identiques est due à la présence d'une particule d'un cristal un peu effleuri, ou bien au fait, qu'une petite quantité de la solution, infiltrée entre le bouchon et le verre, faisait naître par évaporation un fragment du dépôt cristallin, par rapport auquel la solution même est sursaturée à un dégré si notable.

la façon dont l'alcool éthylique se comporte par rapport à plusieurs sels hydratés. Or j'ai pu constater que l'opinion généralement adoptée, savoir que les sulfates hydratés sont insolubles dans l'alcool absolu, prise au sens général, n'est pas juste. Les vitriols de cuivre, de cobalt, de nickel, de fer, de zinc, de magnésium, se dissolvent également tous dans l'alcool ordinaire, quoique lentement; pour bien pouvoir observer le phénomène il faut cependant que l'alcool soit aussi absolu que possible. La solubilité n'est que peu notable (1 à 2 p. sur 100), beaucoup moins considérable que pour l'alcool méthylique; cependant la coloration rose et vert-tendre des solutions des sulfates hydratés de cobalt et de nickel est très-bien perceptible. Les solutions obtenues avec l'alcool éthylique sont aussi instables et font naître un dépôt cristallin après un temps plus ou moins long. Les solutions des sulfates de fer et de cobalt se troublent déjà dans une demi-heure, celles des sulfates de cuivre, de magnésium et de manganèse après plusieurs heures ou un jour environ, celle du sulfate de nickel après quelques jours. Comme pour l'alcool méthylique ce dernier sulfate donne avec l'alcool ordinaire la solution la plus stable. Quant aux cristaux de vitriol de zinc, ceux-ci en contact avec l'alcool éthylique se transforment presque momentanément en une masse blanche, apparemment amorphe; cependant quand le contact ne dure que quelques secondes et qu'on décante immédiatement l'alcool encore limpide, l'on voit celui-ci se troubler quelque temps après, preuve directe que cet hydrate s'est également dissous.

J'ai fait remarquer déjà que l'addition de quelques gouttes d'eau provoque ou favorise la formation d'un dépôt cristallin dans les solutions concentrées des hydrates mentionnés dans l'alcool méthylique [1]). De même en se servant d'un alcool

---

1) Ceci arrive aussi pour les solutions éthylalcooliques. Une seule goutte d'eau ajoutée p. e. aux solutions des vitriols de nickel ou de cobalt fait naître un précipité colloïdal.

qui a attiré un peu d'humidité, le dépôt cristallin paraît déjà quand la quantité du sel dissout est inférieure à celle qui se dissout dans l'alcool absolu. Ces faits se rattachent à cet autre phénomène curieux, que la solubilité des hydrates dans l'alcool méthylique dilué va en diminuant jusqu'à un certain point, quand la dilution de l'alcool par l'eau augmente. Tandis que pour 100 parties d'alcool méthylique absolu la solubilité des suffates hydratés de cobalt, de nickel, de magnésium et de zinc est de 40 à 60 parties, elle est déjà de beaucoup moins notable (10 à 15 parties sur 100) pour l'alcool de 90.5 % (p. sp. 0.821); elle n'est que de 2 à 6 parties environ pour l'alcool de 50 % (p. sp. 0.916). Pour le sulfate de cuivre hydraté la solubilité dans l'acool absolu est de 15 p. environ, elle n'est que de 0.9 pour l'alcool de 90.5 %. Il en est de même en ce qui concerne l'alcool éthylique; tandis que les vitriols de cobalt et de nickel colorent distinctement l'alcool absolu en se dissolvant peu à peu, aucune coloration n'est plus perceptible avec l'alcool de 96 %. Cette diminution de la solubilité avec l'augmentation, jusqu'à un certain degré, de la quantité d'eau, tout aussi bien que la grande solubilité même des hydrates mentionnés dans l'alcool méthylique absolu, présentent des phénomènes intéressants et dignes d'une étude plus détaillée. Ils n'ont pas été observés jusqu'ici; le fait mainte fois constaté, que l'addition des alcools méthylique ou éthylique à l'eau fait diminuer la solubilité de presque tous les sels [1]), n'a pu faire prévoir que cette solubilité augmentât inversement pour quelques sels hydratés [2]), en partant d'une certaine concentration de l'alcool pour atteindre de nouveau un maximum pour l'alcool absolu. Au contraire l'opinion, valable du reste pour la plupart des sels, que quand l'addition d'alcool fait diminuer la solubilité, celle-ci sera la

1) Pour les recherches de M.M. Hugo Schiff, Gerardin et Borlaender voir p. 144.

2) La question se pose s'il existe des sels non hydratés qui se comporteront peut-être de la même manière (voir p. 146).

plus petite pour l'alcool absolu, paraissait bien généralement admissible.

Il n'est pas loin de faire remonter ces phénomènes inattendus à la propriété bien connue des deux alcools de se contracter lors de leur dilution par de l'eau. L'on sait que la contraction maximum de l'alcool éthylique (et méthylique?) avec de l'eau correspond au rapport $C_2H_6O + 3\,H_2O$, ou bien à peu près à des volumes égaux des deux liquides; de plus Graham a démontré que le coefficient de frottement ou de transpiration, comparé à celui des deux liquides à part, atteint un maximum pour ce même mélange [1]). Ceci porte à l'hypothèse, déjà émise par plusieurs savants, que l'alcool se combine à l'eau. Eh bien, les faits dont je viens de parler pourraient être cités en faveur de cette hypothèse et être expliqués, jusqu'à un certain degré, en admettant que certains sels (hydratés), solubles dans l'alcool méthylique (ou éthylique) et l'eau, ne le sont plus ou de beaucoup moins dans le mélange, constitué d'une certaine combinaison des deux dissolvants. Il faudrait admettre alors comme probable, que le mélange à contraction maximale répondît à une solubilité minimale; les chiffres obtenus pour les vitriols de cuivre, de cobalt, de nickel, de magnésium et de zinc correspondent à cette hypothèse [2]). Cependant il me semble que le fait, que déjà l'addition de quelque pourcents d'eau à l'alcool méthylique fait abaisser la solubilité d'une façon si notable, soit un peu en contradiction avec cette interprétation. Avant tout cependant il faut étendre les observations, en premier lieu par la détermination des solubilités des différents hydrates d'un même sel dans l'alcool méthylique de concentration variée, puis par l'étude des propriétés de toutes ces solutions. Cette étude se rattacherait aux intéressantes recherches de M. Bakhuis Roozeboom sur les équilibres des

---

1) Beilstein, 2e Ed. T. 237.

2) M. Bodlaender cependant, dans ses récentes études sur la solubilité de quelques corps dans les mélanges d'eau et d'alcool (éthylique) (Z. f. physik. Ch. 7. 308.), est conduit à un résultat contraire à cette conception (voir p. 148).

sels et de leurs hydrates en solution aqueuse. Comme p. e. les dernières publications de ce chimiste [1]) et celles de M.M. MEYERHOFFER, VRIENS, TREVOR et SCHREINEMAKERS ont trait aux équilibres de deux solides et d'un seul dissolvant, l'eau, il s'agit ici d'un sel et de deux liquides, l'alcool méthylique et l'eau. Il est probable qu'une étude détaillée de la conduite, p. e. du sulfate de nickel et de ses hydrates, par rapport à l'alcool methylique absolu et dilué augmentât nos connaissances dans le sens des recherches citées.

Le tableau II contient les résultats des déterminations de solubilité des sulfates hydratés mentionnés dans l'alcool méthylique absolu et dilué; on y trouvera les particularités dont je viens de rendre compte. Quant à la façon d'analyser les solutions, je me suis servi pour le moment de la méthode simple d'après laquelle, après évaporation de l'alcool, on chauffe le résidu de 120 à 130° jusqu'à poids constant. L'on sait que les vitriols perdent alors toute leur eau de cristallisation, excepte une molécule. J'ai établi par des expériences spéciales que ce mode d'opérer est suffisamment exact, quand on a en vue en premier lieu que la nature des expériences même ne permet une exactitude très-grande, en second lieu que ces recherches portent en quelque sorte un cachet provisoire. Pour les sulfates de magnésium et de nickel il faut chauffer plus longtemps que pour les autres sulfates hydratés pour atteindre le moment où la perte de poids n'est que très-minime ou imperceptible, tandis que les résultats sont moins exacts que pour les autres sulfates.

J'ai réuni dans le tableau suivant quelques autres particularités dignes d'attention: t signifie le temps écoulé dès le contact de l'alcool méthylique avec les cristaux, jusqu'au moment où la formation spontanée d'un dépôt commence, et en opérant de la manière indiquée déjà; il va sans dire cependant que la grandeur des cristaux des hydrates exerce aussi une certaine influence; C indique la composition des

---

1) Z. t. Physik. Ch. 8. 504, 531.

dépôts cristallins formés dans les solutions avec l'alcool méthylique absolu; il est encore à établir si ceux qui prennent naissance au sein des solutions dans l'alcool de 90.5 °/₀ ont la même composition, oui ou non. La formation spontanée passe souvent très-vite; elle est accompagnée alors d'une élévation de température; la solution de $CoSO_4 . 7$ aq. se prend souvent totalement en une seule masse cristalline, de sorte qu'on peut renverser le tube.

Le phénomène de la dissolution des hydrates est accompagné d'une contraction.

		T	Cu	T	Co	T	Ni	T	Mg	T	Zn
t	alcool m. 100 °/₀	± 18°	± 10 min.	± 15°	2 ½ à 3 h.	± 17°	> 6 h. [1]	± 17°	> 2 h. [2]	± 17°	± 10 min.
	"	3 à 4°	> 1 h.	3 à 4°	> 3 h.	3 à 4°	"				
	93.5 °/₀	16 à 17°	> 2 h.	3 à 4°	± 2 h.	"	"	"	± 1 ½ h. [3]	"	5 à 10 min. [3]
C		$CuSO_4 . 3$ aq.		?		$NiSO_4$ 3aq. 3M		$MgSO_4$ 3aq. 3M		$ZnSO_4$ 1 aq.	
t	alcool éthyl. 100 °/₀	3 à 4°	> 4 h.	3 à 4°	± ½ h.	3 à 4°	± 2 j.	3 à 4°	> 4 h.		

Voici le résultat des analyser des dépôts formés dans les solutions méthylalcooliques des sulfates hydratés; ceux des sulfates de cobalt, de nickel et de magnésium contiennent de l'alcool méthylique.

Sulfate de cuivre: 0.400 gr. chauffés à 110° ont perdu 0.070 gr. d'eau.

Calculé pour $CuSO_4 . 3$ aq. 16.85 °/₀ d'eau (2 aq.). Trouvé 17.5 °/₀.

1) A l'ordinaire la formation du dépôt ne commence qu'après un ou deux jours.

2) Quand l'alcool méthylique a attiré un peu d'eau le dépôt cristallin se forme en général plus tôt; ainsi j'en ai observé pour le sulfate de magnésium la formation spontanée déjà après 15 min. environ.

3) Les petits cristaux libres de l'hydrate se prennent en une seule masse après le temps indiqué; la solution cependant ne se trouble pas.

Sulfate de nickel: 0.6954 gr. chauffés à 120—125° ont perdu 0.2888 gr.

Calculé pour $NiSO_4$ 3 aq. 3 M. 43.3°/₀ (2 aq. 3 M.) Trouvé 41.6°/₀ [1]).

Sulfate de magnésium: 0.432 gr. chauffés à 120—125° ont perdu 0.212 gr.

Calculé pour $MgSO_4$ 3 aq. 3 M. 48.8°/₀ (2 aq. 3 M.) Trouvé 49.1°/₀ [1]).

Sulfate de zinc: le dépôt chauffé à 120° ne change presque pas son poids; à la flamme nue il perd de l'eau; donc c'est la substance $ZnSO_4$. 1 aq. [1]).

Les combinaisons de nickel et de magnésium, chauffées à 55° perdent tout leur alcool méthylique, ils contiennent alors à peu près encore 3 aq. dont 2 aq. sont chassés en chauffant à 120°.

Calculé: Ni : 17.2, Mg : 20.7. Trouvé: Ni 18.2, Mg 20.9°/₀ d'eau.

Le corps $NiSO_4$ 3 aq. 3 M. se présente sous forme d'une croûte cristalline verte; en prenant une solution méthylalcoolique diluée l'on peut obtenir de petits cristaux. Le $MgSO_4$. 3 aq. 3 M. se sépare souvent en forme de cristaux très-bien formés qui, exposés à l'air, s'effleurissent après quelque temps. Cependant comme ces cristaux sont assez grands, on est à même de les sécher et de les peser avant que l'efflorescence soit sensiblement avancée [2]).

---

1) Je n'ai pas réussi à analyser le dépôt qui se forme dans la solution de $CoSO_4$ 7 aq., quoique les cristaux soient assez bien formés; exposés à l'air ils perdent l'alcool méthylique qu'ils contiennent avec une vitesse telle, qu'il est impossible de les sécher suffisamment avant que l'efflorescence commence. On réussira peut-être, par une lente cristallisation d'une solution non saturée, à obtenir de grands cristaux.

2) Les formules $NiSO_4$ 5 aq. 2 M. et $MgSO_4$ 5 aq. 2 M., quoique peu vraisemblables, ne sont pas exclues; pour cela il faudrait déterminer directement la quantité d'alcool, car les nombres calculés pour ces dernières formules (44.1 et 49.9) ne s'écartent pas notablement de ceux qui répondent aux formules acceptées. Il faudrait admettre alors qu'à 55°, outre l'alcool méthylique, 2 aq. soient chassés aussi. Cependant l'analyse de la combinaison du sulfate de magnésium est assez certaine.

Il faut ajouter encore à ce sujet les remarques suivantes.

Pour le sulfate hydraté de cuivre j'ai observé quelquefois la formation d'un dépôt amorphe, constitué d'un sulfate basique, l'alcool contenant de l'acide sulfurique. De même, tandis que dans la majeure partie des cas la solution bleu-intense, en déposant la masse cristalline, se décolore presque totalement (aussi en contact avec un excès de l'hydrate [1]), il arrive qu'elle conserve encore une coloration bleu-léger; ceci indique que le dépôt formé peut varier sa composition; à cette variation de composition correspondrait une solubilité différente. Ce phénomène est plus distinct encore dans le cas du vitriol de cobalt; tandis que la solution concentrée rose-foncé se décolore presque toujours à peu près totalement en faisant naître les cristaux roses efflorescents, j'ai observé une fois au sein d'une solution diluée la formation d'un dépôt rose-pèche, indistinctement cristallin, la solution conservant en même temps une coloration rose. Dans ce dernier cas on aurait affaire probablement à l'hydrate $CoSO_4 . 4$ aq., signalé dans la littérature avec la couleur indiquée. Quant au sulfate de nickel à 7 aq., j'ai remarqué déjà que sa solution est plus stable que celles des autres vitriols; l'on peut conserver parfois une solution à peu près saturée pendant plusieurs jours avant qu'un dépôt se forme; l'addition d'une goutte d'eau favorise aussi la formation du dépôt cristallin, quoique pas du tout au même degré que dans le cas des autres vitriols. Une solution saturée a basse température ($\pm$ 4°) peut être évaporée à 65° pendant quelque temps sans faire naître de dépôt. Il est à remarquer que les vitriols ordinaires, donc ceux qui possèdent une quantité d'eau de cristallisation maximum (comme dans l'eau) sont plus solubles que ceux dont le nombre de molécules d'eau de cristallisation est plus petit. Ceci résulte du moins, outre des expériences avec le $NiSO_4 . 6$ aq., de quelques observations qualitatives.

---

1) Parce que le vitriol n'est que fort peu soluble dans l'alcool un peu dilué qui prend naissance lors de la formation du dépôt.

La solution méthylalcoolique de l'hydrate vert-bleuâtre $NiSO_4 . 6$ aq. [1]) peut être tenu en contact avec les cristaux pendant plusieurs mois sans s'altérer; on peut la bouillir quelque temps sans faire naître de dépôt [2]). Cet hydrate présente une solubilité notablement inférieure à celle de $NiSO_4 . 7$ aq. (31.6 et 45 à 46) (voir p. 150). J'ai signalé déjà la particularité que présente le sulfate hydraté de magnésium; chauffée la solution se trouble, elle redevient limpide au refroidissement.

Il semble qu'il n'existe aucune relation entre la tension de dissociation de l'eau de cristallisation des différents vitriols et la stabilité plus ou moins grande des solutions méthylalcooliques de ces hydrates, quoique à priori une telle relation ne fût pas invraisemblable. Du moins la solution du sulfate de magnésium est plus stable que celle des sulfates hydratés de cuivre et de zinc, tandis que la tension du premier hydrate est intermédiaire à celle des deux autres [3]).

La solubilité des vitriols dans l'alcool méthylique est inférieure à celle dans l'eau.

Les sulfates dont je viens de parler ne sont pas les seuls sels hydratés qui, par rapport à l'alcool méthylique, présentent quelque particularité. Outre le vitriol de fer dont la solution concentrée dans l'alcool méthylique s'oxyde rapidement à l'air [4]), j'ai examiné encore l'hydrate, le chlorure et le bromure de baryum et de chlorure de strontium cristal-

---

1) J'ai obtenu cet hydrate en faisant cristalliser une solution contenant encore une quantité notable d'acide sulfurique d'après BROOKE et PHILIPS (Pogg. Ann. 6, 193).

En voici l'analyse: 0.547 gr. ont donnée 0.1584 gr. NiO.

Trouvé 22.8 %. Calculé pour $NiSO_4$ 6 aq. 22.4 %.

L'hydrate $NiSO_4 . 6$ aq. n'effleurit pas si facilement que l'hydrate $NiSO_4 . 7$ aq.

2) En ajoutant un volume égal d'eau la solution dépose peu à peu des cristaux de NiS_4 6 aq., tout en ce décolorant en même temps. (Calculé pour 5 aq. perdus: 34.3 %, trouvé: 34 %).

3) FROWEIN, Z. f. physik. Chem. 1. 5.

4) Le sel de GLAUBER, en contact avec les deux alcools, abandonne de l'eau en donnant lieu à un refroidissement; les cristaux se résolvent en poudre. Je n'ai pas pu observer pour l'alcool méthylique la formation préa-

lisés. Les trois premiers corps sont tous insolubles dans l'alcool éthylique, ils se dissolvent au contraire dans l'alcool méthylique, le chlorure de strontium hydraté est soluble dans les deux alcools [1]). Les quelques déterminations de solubilité des trois derniers sels figurent aussi dans le tableau. Les solutions des chlorures de baryum et de strontium se troublent déjà une heure environ après le contract avec l'alcool méthylique, en donnant lieu à la formation d'un dépôt cristallin, probablement un hydrate inférieur. La solution du bromure de baryum hydraté peut être conservée plus longtemps sans s'altérer; à l'échauffement un précipité cristallin de $BaBr_2 . 1$ aq. prend naissance (Trouvé : 51.5 °/₀ Br, calculé 50.8 °/₀). Le sel à 2 aq. est aussi plus soluble dans l'alcool absolu que dans l'alcool dilué.

Il y a d'autres hydrates encore (de $CaCl_2$, $MnCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, etc.) qui, comme on sait, sont trés-solubles dans les deux alcools; ils ne présentent pas le phénomène observé pour plusieurs sulfates hydratés, à savoir que leurs solutions dans l'alcool absolu se troublent par l'addition d'un peu d'eau. Donc pour ces sels la solubilité dans l'alcool dilué n'est pas inférieure à celle dans l'alcool absolu, ou la différence est petite ou bien l'alcool, en dissolvant ces sels, en lève en même temps de l'eau de cristallisation.

Vu les résultats en partie inattendus que j'ai obtenus il est à propos de comparer ces résultats aux conclusions ti-

---

lable d'une solution comme dans le cas du vitriol de zinc par rapport à l'alcool éthylique.

Les vitriols de manganèse et de cadmium ne se dissolvent que peu dans l'alcool méthylique.

1) Cette différence de l'hydrate de baryte cristallisé par rapport aux deux alcools explique le fait que l'addition d'un peu d'eau à la solution de BaO dans l'alcool éthylique provoque la formation d'un précipité de l'hydrate, tandis qu'il n'en est pas ainsi pour la solution de cet oxyde dans l'alcool méthylique (voir p. 117).

rées de leurs recherches par MM. HUGO SCHIFF [1]), GERARDIN [2]) et BODLÄNDER [3]), quoique ces recherches aient trait seulement à l'alcool plus ou moins dilué et non à l'alcool absolu, et presque exclusivement à l'alcool éthylique. Quant à ceux du premier chimiste, il est à remarquer qu'il a établi que, pour les deux alcools de même concentration (de 40 °/₀), la solubilité de quelques sels dans l'alcool méthylique est plus forte que celle dans l'alcool éthylique. D'autre part M. SCHIFF qui a étudié aussi la solubilité de quelques sels hydratés (hydrates de $BaCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$) dans les alcools dilués appelle l'attention sur ce point, que ces sels sont dissous tels quels, c'est à dire avec toute leur eau de cristallisation, dans l'alcool éthylique de 40 °/₀. Ceci résulte, comme le fait remarquer M. SCHIFF, du fait que cet alcool dilué, en contact avec les sels solides, tout en les dissolvant ne leur enlève pas d'eau de cristallisation. Cette conclusion est d'accord avec celle que j'ai tirée de la conduite de plusieurs hydrates par rapport aux deux alcools absolus.

M. GERARDIN, dans ses recherches sur la solubilité des sels dans les mélanges d'alcool (éthylique) et d'eau, s'est servi de plusieurs mélanges dont celui à 94 °/₀ était le plus fort. Les sels avec lesquels il a opéré sont NaCl, KCl, $BaCl_2 . 2$ aq., $Pb(AzO_3)^2$, $Ba(AzO_3)^2$, H_4AzCl, K_2SO_4, $KClO_3$, $KAzO_3$, KJ, $SrCl_2 . 6$ aq. et $NaC_2H_3N_2 .$ aq. La solubilité de tous ces sels va en diminuant avec l'augmentation de la quantité d'alcool; en traçant les courbes et en les allongeant au delà des données de l'expérience, il résulte que tous les sels mentionnés sont insolubles dans l'alcool absolu. Cependant M. GERARDIN n'a pas examiné par une expérience speciale (du moins cela ne ressort pas du contenu de son mémoire) que ces sels soient en réalité insolubles dans l'alcool absolu; de plus il

1) Ann. Chem. 118. 362.
2) Ann. Chim. Ph. 1865 (4) 5. 129.
3) Z. physik. Ch. VII. 308, 358.

me semble résulter de mes recherches qu'il ne soit pas permis d'appliquer cette extrapolation. Vu la façon spéciale dont se comportent plusieurs hydrates par rapport aux alcools absolus, il se pourrait très-bien que la courbe changeât de direction, dans la proximité de l'alcool absolu. De plus j'avais trouvé, contrairement à la conception de M. Gerardin, que plusieurs des sels avec lesquels il a opéré ($NaCl$, KCl, H_4AzCl, KJ, $Pb(AzO_3)^2$), ne sont pas insolubles dans l'alcool éthylique (et méthylique), quoique cette solubilité soit très-petite. Par conséquent après avoir remarqué (il y a un an environ) les particularités que présentent plusieurs hydrates, j'ai effectué encore quelques déterminations de solubilité dans l'alcool éthylique de 94 °/₀, dans l'alcool méthylique de 98 °/₀ et j'ai répété quelques-unes dans l'alcool éthylique absolu. Je me suis servi d'un alcool absolu (I), préparé de la façon indiquée (pag. 112, note), et d'un alcool (II), provenant de la préparation d'éthylate de sodium solide. Ce dernier alcool avait été conservé pendant plusieurs mois dans un flacon muni d'une capsule en verre bien graissée. Les sels $NaCl$, KJ et H_4AzCl (j'y ai joint le H_4AzBr) bien séchés étaient les mêmes que ceux employés antérieurement; ils avaient été recristallisés de telle façon, qu'on les obtint en forme de très-petits cristaux. Ces cristaux ont été employés tels quels, et non en forme de poudre; ainsi l'on pouvait décanter la solution sans qu'on eût à craîndre que des particules minimes ne soient entrainées mécaniquement et sans qu'il fût nécessaire de filtrer. Le contact a duré de sept à quinze jours, tout en remuant de temps en temps; les flacons contenant l'alcool et le sel ont été placés dans un exsiccateur, parce que j'avais observé que de l'alcool absolu, mis dans un flacon fermé par un bouchon à caoutchouc, pouvait attirer pourtant après plusieurs semaines des traces d'eau. Les flacons à peser contenant la solution décantée furent placés dans le vide dans un exsiccateur à chlorure de calcium. Le résultat avec l'alcool éthylique absolu venait confirmer celui que j'avais obtenu déjà.

Le NaCl, le H_4AzCl et le KJ (je n'ai pas répété l'expérience avec le KCl et le $Pb(AzO_3)^2$) sont bien réellement solubles dans l'alcool absolu. Le résidu consistait en cristaux microscopiques bien formés qui présentaient la forme spéciale des cristaux des quatre sels mentionnés; de plus j'ai établi par les réactions qualitives, que ces résidus possédaient les propriétés de ces sels, de sorte qu'ils ne consistaient pas en traces d'impuretés que les alcools pourraient avoir extrait.

Quant à l'autre question, la solubilité des sels mentionnés (et de H_4AzBr et de $H_4Az.AzO_3$ dans l'alcool méthylique de 98 °/₀) va bien réellement en diminuant avec la concentration de l'alcool jusqu'à l'alcool absolu; par conséquent ces sels anhydres ne présentent pas le phénomène observé pour plusieurs hydrates d'être plus solubles dans l'alcool (méthylique ou éthylique) absolu que dans les alcools un peu dilués.

Voici les résultats des expériences; pour ce qui concerne l'alcool éthylique absolu ils sont conformes à ceux obtenus déjà.

stance.	T.	Alcool méthylique de 98 °/₀.			Alc. de 100 °/₀.	Substance.	T.	Alcool éthylique.				n du tableau I.
		P.	p.	n.	n.			Conc.	P.	p.	n.	
Cl	19°.5	4 790	0.0716	1.52	1.41	NaCl	±17°	94 °/₀	6.943	0.0144	0.21	
AzCl	„	5.213	0.1772	3.52	3.35	„	„	100 °/₀ I	8.002	0.0074	0.09	0.065
AzBr	„	5.305	0.6106	13.0	12.5	„	±21°	II	3.410	0.0024	0.07	
	„	6.627	0.9684	17.1	16.5	H_4AzCl	17°	94 °/₀	7.648	0.0814	1.08	
AzO_3	„	5.706	0.0218	0.38	0.41	„	„	100 °/₀ I	6.564	0.0434	0.67	0.62
$AzAzO_3$	„	5.074	0.7572	17.5	17.1	„	21°	II	4.500	0.0286	0.64	
						KJ	17°	94 °/₀	7.460	0.286	3.99	
						„	„	100 °/₀ I	8.765	0.1598	1.86	1.75
						„	21°	„ II	4.459	0.0822	1.88	
						H_4AzBr	17°	94 °/₀	7.760	0.3696	5.0	
						„	„	100 °/₀ I	8.824	0.2834	3.32	3.22
						„	21°	„ II	3.160	0.100	3.27	

M. Bodländer, lors de ses recherches sur la solubilité de quelques substances dans des mélanges d'eau et d'alcool éthylique (et sur la solubilité de mélanges de sels dans l'eau), a discuté d'un point de vue théorique les conceptions différentes de la façon dont l'alcool pourrait exercer une influence sur la solubilité des sels dans l'eau, puis il a vérifié les résultats des calculs sur ceux de l'expérience. Le résultat qu'il déduit de ces recherches théoriques et expérimentales est celui-ci: que l'addition d'alcool n'influence la solubilité des sels dans l'eau que mécaniquement, c'est à dire en diluant le dissolvant (l. c. p. 319, 314. L'hypothèse de la formation de combinaisons entre l'alcool et l'eau doit p. e. être rejetée. Et plus tard, quand ce chimiste parle en même temps de l'influence qu'exerce la présence d'un sel sur la solubilité d'un autre, il répète (p. 361): „L'alcool (éthylique) tout aussi bien qu'un second sel, n'agit donc essentiellement que par dilution du dissolvant; ni l'un, ni l'autre n'exercent une action spécifique quelque peu considérable sur la solubilité d'un certain sel dans l'eau".... „par la place qu'ils (l'alcool ou le second sel) occupent ils amoindrissent la quantité du dissolvant présent dans un certain volume, et par là la quantité du corps dissous." Pour l'expression numérique de cette influence M. Bodländer donne provisoirement une formule dont il a remis à plus tard la déduction théorique.

Donc en ce qui concerne la question de ce qui arrive quand on mélange de l'alcool (méthylique ou éthylique) avec de l'eau, deux opinions opposées ont été prononcées. M. Bodländer déduit de ses expériences que l'hypothèse de la formation de certaines combinaisons entre l'alcool et l'eau n'est pas admissible; l'alcool, en diminuant la solubilité des sels, n'agit que mécaniquement. De l'autre côté le phénomène de la contraction (et du développement de chaleur), en mélangeant les alcools et l'eau, surtout l'observation de Graham, qu'au mélange à contraction maximum correspond un coefficient de frottement maximum, plus grand que celui des

deux liquides à part [1]), ont conduit à l'hypothèse que l'alcool et l'eau forment des complexes moléculaires, des hydrates si l'on veut. Cette conception, je venais de le remarquer déjà, est appuyée largement par les observations que j'ai faites sur la solubilité des vitriols. Car il est difficile à comprendre vraiment comment une substance (sulfate hydraté), très-soluble dans deux liquides, puisse être à peu près insoluble dans le mélange de ces deux dissolvants, si ce n'était qu'en les mélangeant, ceux-ci agissent l'un sur l'autre d'une façon quelconque [2]).

Il est à propos de revenir ici un moment sur la question tant de fois abordée, si les hydrates des sels existent tels quels, oui ou non, dans le sein des solutions. Les opinions sont encore partagées; cependant la réponse négative est soutenue par les personnes les plus compétentes pour en juger [3]), quoiqu'on ne saurait nier que plusieurs régularités que présentent certaines solutions n'apparaisent qu'en admettant la présence de certains hydrates (ou alcoolates) au sein de ces solutions. Cependant il résulte des observations de M. H. Schiff, mais à plus haut degré des phénomènes dont je viens de traiter, que des hydrates (ou leurs com-

1) Les proportions d'alcool méthylique et d'eau qui correspondent à une contraction maximum, et les coefficients de frottement de cet alcool à état dilué, n'ont pas encore été déterminés, d'après mon su. J'ai établi encore qu'en mélangeant les volumes égaux des deux alcools le poids specifique n'est pas altéré.

2) D'après la détermination de l'abaissement du point de congélation de l'alcool dissous dans le benzène, ce liquide consiste en molécules polyméres; il en est ainsi pour l'eau d'après M. Eotvös. Peut-être qu'en mélangeant les deux liquides les deux complexes se scindent en formant des complexes mixtes.

3) M.M. Ostwald, Roozeboom, le Chatelier, Charpy, etc. Voir la discussion dans la Soc. Chim. (3) V. 291, 460.— VI. 3, 84, 239.

plexes moléculaires) peuvent exister tels quels au sein d'un dissolvant. Les observations inattendues sur la façon dont plusieurs vitriols se comportent par rapport à l'alcool méthylique absolu et dilué, en premier lieu la grande solubilité de ces sels dans l'alcool absolu, la stabilité de quelques-unes de ces solutions, l'abaissement de cette solubilité jusqu'à un certain point avec le degré de dilution de l'alcool par de l'eau, ne permettent selon mon opinion que la seule conception, que ces hydrates tels quels soient présents au sein de la dissolution. Donc il me semble que toutes les deux opinions, celle qui admet la présence d'hydrates dans certaines solutions, et celle qui considère cette présence comme douteuse ou ne l'admet nullement, soient valables d'après les dissolvants qu'on a en vue.

Il faut encore ajouter ici l'observation suivante. J'ai mis en contact avec une solution de sulfate de nickel à 7 aq. dans l'alcool méthylique absolu avec $n = 48$, un cristal de l'hydrate du même corps à 6 aq. Par rapport à cette dernière substance la solution serait sursaturée à un degré notable, car pour la solution saturée de $NiSO_4 . 5$ aq n est égal à 31.6, et la solution de $NiSO_4 . 7$ aq avec $n = 48$ correspondrait à $n = 44.9$ $NiSO_4 . 6$ aq [1]). Eh bien la présence de ce cristal n'a pas engendré la formation d'un dépôt du même hydrate; il n'exerce aucune influence et se comporte donc comme un corps étranger indifférent. J'avais mis à côté du tube qui contenait le cristal $NiSO_4 . 6$ aq un autre tube qui ne contenait que la même solution de l'hydrate à 7 aq. Dans tous les deux tubes il s'est formé spontanément, lentement et simultanément le dépôt cristallin coloré en vert-clair dont j'ai parlé déjà, et qui contient de l'alcool méthylique de cristallisation. Le cristal de $NiSO_4 . 6$ aq, qui

---

1) Abstraction faite de ce que cette transformation supposée de $NiSO_4 . 7$ aq en $NiSO_4 . 6$ aq. devrait être accompagnée d'une dilution de l'alcool par la molécule d'eau, et que la solubilité des deux hydrates dans un alcool dilué est inférieure à celle dans l'alcool absolu.

est d'une couleur vert-bleu, était couvert de ces mêmes cristaux.

Il me semble résulter aussi de cette observation, qu'il existe une différence de principe entre les solutions méthylalcooliques et les solutions aqueuses de quelques hydrates, et qu'elle affirme par conséquent deux conceptions déjà émises; d'une part, comme je l'ai remarqué, que les solutions méthylalcooliques des hydrates contiennent ces corps tels quels; d'autre part, qu'il n'en est pas ainsi pour les solutions aqueuses, opinion exprimée par plusieurs savants. La question se pose, si l'état particulier dans lequel les sels hydratés sont présents dans leurs solutions aqueuses est en quelque rapport avec le pouvoir de l'eau de provoquer la dissocation électrolytique.

De ce qui précède il résulte, que les deux premiers termes de la série des alcools, considérés comme dissolvants, présentent de grandes différences. Par rapport à plusieurs corps l'alcool méthylique s'approche plus de l'eau que son homologue supérieur; pour d'autres substances cependant l'état des choses est inverse.

Dans le but de faire voir dans quelques expériences de cours la différence entre les deux alcools, on pourrait se servir de l'oxyde de baryum et de quelques sels anhydres, comme des chlorures cuivrique et ferreux ou le bromure de baryum, avec lesquels l'alcool méthylique donne lieu à un échauffement considérable, tandis que son homologue ne s'échauffe pas ou très-peu. On pourrait ajouter à ces expériences celles avec le chromate de sodium, avec les sulfates secs et hydratés, et avec les hydrates du chlorure, du bromure et de l'hydroxyde de baryum qui tous les trois sont solubles dans le premier et insolubles dans le second alcool.

La façon dont les deux alcools se comportent par rapport à la nitroglycérine, au collodion, à l'huile de térébenthine et au sulfure de carbone pourrait être démontrée également.

La façon dont ces deux liquides se comportent comme dissolvants ne constitue pas le seul point de différence entre ces deux corps. L'on sait du reste que, par plusieurs recherches de nature physico-chimique, il a été établi déjà que l'alcool méthylique occupe pour ainsi dire une place à part dans la série des alcools [1]).

Je veux remarquer encore que d'un point de vue didactique il présente quelque intérêt de démontrer dans quelques

---

1) SCHÜTSENBERGER, Chim. Gén. IV, 93. „Ce fait (de sa composition) lui assigne une place à part dans la grande famille des alcools, dont il se distingue par quelques singularités." L'alcool méthylique est le seul alcool qui ne contient pas des atomes de carbone liés entre eux.

Les résultats des recherches sur la vitesse d'éthérification des alcools de M.M. BERTHELOT et PÉAN de ST. GILES et de M. MENSCHUTKIN sont bien connus. Il résulte aussi des quelques expériences suivantes avec l'acide chlorhydrique, qui cette vitesse d'éthérification des deux alcools est très-différente. J'ai fait passer par quelques petites boules en verre mince pesées, contenant les alcools, un courant d'acide chlorhydrique gazeux à une température de 18°; après saturation elles furent fermées à la lampe et pesées de nouveau, puis elles furent abandonnées à elles-mêmes. De temps en temps j'ai dosé l'acide chlorhydrique non transformé. Le teneur était pour l'alcool méthylique:

au début	47 % HCl		après 10 j.	34.1 % HCl	
après 28 ½ h.	44.7	„	„ 15 „	29.6	„
„ 44 „	43.5	„	„ 30 „	25.9	„
„ 3 j. „	41.6	„	„ 40 „	21.4	„
„ 5 „ „	38.6	„	„ 48 „	18.5	„
„ 7 „ „	36.5	„	„ 85 „	15.—	„

Pour l'alcool éthylique j'ai trouvé:

au début	41 % HCl
après 250 jours	28 „ .

Quoique ces deux résultats soient à peu près comparables, il va sans dire que les nombres n'ont qu'une valeur relative; car d'une part il s'est formé, dans les boules à l'alcool méthylique, déjà après quelques semaines une couche surnageante de chlorure d'alkyle, d'autre part la pression intérieure s'est changée peu à peu et la température n'était pas non plus constante.

expériences de cours la façon dont les solutions de plusieurs sels dans l'alcool méthylique se comportent l'une par rapport à l'autre. Tout aussi bien p. e. qu'on fait voir que le carbonate de potasse mouillé par de l'alcool absolu n'est pas attaqué par de l'acide sulfurique, il peut être instructif de faire réagir les sels l'un sur l'autre en solution méthylalcoolique. Sans citer ici toutes les réactions qualitatives que j'ai faites avec le grand nombre de solutions que j'ai eu entre les mains, je veux remarquer seulement que les précipités qui prennent naissance dans la plupart des cas sont en forme colloïdale [1]). Ainsi en ajoutant à une solution de $BaBr_2$ ou de BaO dans l'alcool méthylique la solution d'un sulfate dans ce même alcool, ou même de l'acide sulfurique dilué, l'on voit se former du sulfate de baryum colloïdal. Inutile d'ajouter que le nombre des cas où l'on voit se former des précipités est plus notable qu'en solution aqueuse. En quelques cas l'on peut démontrer la couleur spéciale d'un sel à l'état déshydraté, p. e. celle du bromure de cuivre brun-chocolat, en faisant réagir les solutions méthylalcooliques de chlorure de cuivre et de bromure de sodium.

D'après les recherches de M. Kablukoff [2]) l'acide chlorhydrique gazeux dissous dans les alcools est de même dissocié en ions, mais à un degré très-petit, cette dissociation étant quatre fois plus notable pour l'alcool méthylique que pour l'alcool éthylique. La question se pose: faut-il attri-

---

1) L'on sait que les sels inorganiques qui prennent naissance lors de réactions dans un milieu non aqueux présentent souvent une forme amorphe ou plus ou moins colloïdale. M. E. Mulder a appelé récemment encore l'attention sur le cas de la formation de chlorure de sodium amorphe (Ce Rec. X, 187). Le phénomène qu'un même corps se précipitant d'une solution peut engendrer une forme colloïdale, amorphe ou cristalline, tient probablement à la façon dont cette substance est présente dans la solution, soit en forme d'ions, soit en forme de molécules ou de complexes de molécules de différente grandeur. Il faudrait admettre alors que les mêmes corps puissent agir l'un sur l'autre non seulement par ions, mais tout aussi bien par molécules ou par leurs complexes, donc par double décomposition.

2) Z. f. phys. Ch. IV. 429.

buer à la présence de quantités minimales d'ions les transformations des sels, dites doubles et simples, identiques à celles des solutions aqueuses, qui ont lieu au sein d'une solution alcoolique? Ainsi p. e. la réaction entre le nitrate d'argent et le bromure d'ammonium, ou bien le cas qu'une solution alcoolique de chlorure cuivrique, mise en contact avec du fer blanc, fait naître du cuivre métallique et du chlorure de fer, en se décolorant totalement [1]). Sans doute, quand il faut accepter comme une règle valable dans tous les cas, „qu'une substance non présente à l'état d'ion, ne présente plus ses réactions caractéristiques" [2]). Au cas contraire il faudrait faire une séparation rigoureuse entre des réactions identiques, d'après ce qu'elles prennent naissance en solutions aqueuses où l'électricité est tout, ou bien en solutions alcooliques où l'électricité ne compte pour rien, et où l'on aurait affaire à des transformations doubles et simples réelles. S'agit-il ici peut-être d'une influence spéciale du dissolvant, influence qui, comme on sait, s'est déjà faite connaître dans le cas de la grandeur différente des mêmes molécules dissoutes et dans le cas de la vitesse différente d'une même réaction?

Les observations dont j'ai rendu compte dans les pages précédentes méritent d'être étendues en plusieurs directions.

1) Cette réaction procède plus lentement qu'en solution aqueuse. M. VARET (C. R. 114, 224) a observé que la solution alcoolique ammoniacale du cyanure de mercure réagit avec l'aluminium métallique, mais qu'avec la pyridine comme dissolvant, cette action n'a pas lieu, ni celle entre le chlorure mercurique et le fer. J'ai établi que l'iodure mercurique en solution éthérée est attaqué par le cuivre rouge.

2) OSTWALD, Lehrbuch, 2e ed. I, p. 781. M. OSTWALD a dit quelquefois, que des corps en solution alcoolique ne sont pas dissociés en ions (peut-être ce savant veut-il dire qu'on puisse négliger cette dissociation), et cette conception forme le point de départ des recherches de M.M. VAN DEVENTER et REICHER sur la formation de sels en solution alcoolique.

Ce n'est pas seulement la façon spéciale dont se comportent plusieurs sels hydratés que j'ai en vue, mais tout aussi bien l'étude détaillée des solutions des sels dans l'alcool méthylique absolu. Car depuis que, grâce à la théorie de la dissociation électrolytique, l'on a dû considérer le dissolvant par excellence comme doué de propriétés exceptionnelles, il sera à propos de répéter avec les solutions méthylalcooliques pour ainsi dire tout ce qu'on a fait déjà avec les solutions aqueuses [1]). On a le droit d'attendre des relations plus simples que celles que présentent les solutions aqueuses, la dissociation électrolytique n'exerçant aucune influence pertubatrice ou bien à un degré beaucoup moins considérable.

L'alcool méthylique pourra être souvent employé avantageusement en remplaçant son homologue supérieur. Ainsi j'ai fait usage depuis quelques années, à plusieurs reprises déjà, de la solution de l'ammoniaque dans l'alcool méthylique qui; à la température ordinaire, contient environ deux fois plus d'ammoniaque que la solution éthylalcoolique jusqu'ici exclusivement en usage. Ensuite, quand il s'agit en chimie organique de faire réagir des sels en solution alcoolique absolue, l'alcool méthylique, à casse de son pouvoir dissolvant plus notable, présente également un grand avantage; c'est ce que j'ai pu établir p. e. dans quelques réactions avec le cyanure de potassium, exécutées il y a plusieurs années. Puis en cas de recherches, comme celles de M.M. van Deventer et Reicher [2]) sur la formation de sels en solution alcoolique, l'alcool méthylique, pour la même raison, est de beaucoup préférable à son homologue supérieur; ainsi la transformation double entre le NaJ et le

1) Quelques recherches dans cette direction ont déjà été faites.
2) Z. f. Physik. Ch. V, 177; VIII, 536.

$BaBr_2$ que ces chimistes ont en vain tâché d'étudier, le dernier sel étant insoluble dans l'alcool ordinaire [1]), peut très-bien être exécutée (comme d'autres transformations encore) au sein de l'alcool méthylique, le $BaBr_2$ étant très-soluble dans ce dernier dissolvant.

Il n'est pas du tout invraisemblable, que l'alcool méthylique pût rendre encore quelques services dans le domaine des études de M. Roozeboom [2]) ou dans celui de M. Retgers.

J'ai appelé déjà l'attention sur la grande solubilité du sodium (ou plutôt du méthylate de sodium) dans l'alcool méthylique, et comment cette solution concentrée dont le titre ne s'altère pas à la longue, pourrait remplacer aisément le sodium métallique dans tous les cas (p. e. plusieurs condensations en chimie synthétique) où la présence de l'alcool ne gène pas ou est nécessaire même [3]).

On a le droit de supposer de même, qu'en chimie analytique l'alcool méthylique puisse rendre encore plusieurs services.

Amsterdam, Juin 1892. *Laboratoire de la marine néerlandaise.*

---

1) Le sel anhydre pourtant se dissout un peu, l'hydrate est insoluble.

2) Voir une remarque de M. W. Nernst (Z. f. Ph. Ch. IX, 142) sur la dernière publication de M. Roozeboom.

3) Ce Rec. X, 103, Note.

Tableau II.

	M.					Ae (100 %).				
	C.	P.	p [1]).	p'.	n.	T.	P.	p.	p'.	n.
NaCl	00 %	3.683	0.3534	0.4972	15.6	± 3°	3.307	0.0256	0.036	1.1
KCl	„ „	7.515	0.714	0.982	15					
„	„ „	1.503	0.137	0.1926	14.7					
H_4AzC	„	2.791	0.2346	0.330	13.4					
NaBr	93,5 „	2.447	0,0162	0.0228	0.93					
„	.821)									
KBr	50 „	2.744	0.078	0.011	0.40					
H_4Az	.916)									
„										
NaJ [2])	00 „	3.453	0.751	1.219	54.5	± 3°	3.536	0.0536	0.087	2.5
KJ [1])	„ „	1.178	0.2448	0.3974	50.9	„	1.715	0.0276	0.0448	2.6
NaAzC	„	2.140	0.3952	0.6415	42.8					
H_4AzA	93.5 „	2.234	0.1618	0.2626	13.3					
„	50 „	2.546	0.028	0.0455	1.8					
Pb(Az	00 „	2.453	0.498	0.808	48					
AgAzC	„	3.282	0.628	1.020	45.1	± 17°	3.003	0.041	0.0665	2.16
NaAzC	„	1.126	0.218	0.354	45.8	± 3°	3.914	0.0338	0.0549	1.4
KCAz	„	3.248	0.3958	0.6425	24.7					
Na_2Cr	93.5 „	2.757	0.1562	0.2535	10.1					
AzH_3C	50 „	2.233	0.0276	0.0448	2.05					
$BaCl_2$	00 „	4.053	0.6414	0.9072	31.6					
$BaBr_2$	93 5 „	2.724	0.1304	0.1845	7.84					
„	50 „	3.251	0.0404	0.0571	1.92					
$CdCl_2$	00 „	4.098	0.6596	1.173	40.1	± 3°	2.974	0.0218	0.0388	1.3
$CuCl_2$		2.512	0.423	0.751	42.7					

EXTRAITS.

Etudes sur la fermentation lactique,

PAR M. ADOLF MAYER [1]).

L'auteur insiste sur l'importance de la connaissance de la fermentation lactique, tant au point de vue théorique que pratique (surtout pour l'agriculture). Il relève le problème cardinal, qui est celui de pouvoir régler la fermentation lactique. Le but principal du travail de M. MAYER est de faire connaître plus en détail la fermentation lactique, surtout afin d'en tirer peut-être quelques indices pratiques. L'auteur commence par donner, comme introduction à son étude, les principaux cas dans lesquels cette fermentation se présente, comme dans la préparation de certains aliments pour l'homme et l'animal, dans la fabrication de la bière et de l'eau-de-vie; quelquefois dans l'estomac comme phénomène pathologique chez l'homme et surtout chez les enfants, etc..

L'auteur discute ensuite quelque peu la fermentation lactique comme procès physiologique et chimique. Il fait men-

1) Voir „Maandblad voor Natuurwetenschappen van het Genootschap te Amsterdam." Jaarg. 17 n°. 5, 2 April 1892.

tion du fait bien connu, que la bacterie provocatrice est surtout cultivée d'une manière facile dans des liquides neutres. Quant au mécanisme chimique représenté jusqu'à présent par l'équation:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_3H_6O_3,$$

le dernier mot ne serait pas encore dit. C'est ainsi que, suivant M. Mayer, chaque fermentation est accompagnée d'une production de bioxyde de carbone ou d'une absorption d'oxygène, et cela peut-être dans des quantités telles, que ces corps devraient figurer dans l'équation chimique (l'auteur renvoie le lecteur pour ce sujet à son „Lehrbuch der Gährungschemie"). Une étude poursuivie de la fermentation lactique pourrait seulement servir, d'après M. Mayer, à faire connaître la valeur scientifique de cette règle. Les microorganismes aussi ne forment pas le seul facteur, quoiqu'ils soient indispensables pour provoquer et entretenir la fermentation, la constitution du corps chimique à transformer (p. e. le sucre dans la fermentation alcoolique) est de même vraisemblablement à considérer, avec le même droit, comme étant un facteur provocateur.

Après cette partie introductrice M. Mayer donne ses expériences et les résultats dans l'ordre suivant des questions posées:

1. L'oxygène libre, joue-t-il un rôle dans la fermentation lactique. Quelle est l'influence de la neutralisation?

2. Un dégagement de bioxyde carbone ou d'un autre gaz a-t-il lieu?

3. Quelle est la température optimale?

4. Quelle base chimique se prête le mieux à la neutralisation de l'acide formé?

5. Enfin l'auteur expose quelques données pouvant servir pour l'équation chimique de la fermentation lactique.

Résumons en peu de mots ce qu'en dit l'auteur, en renvoyant pour les détails des expériences, exécutées avec

beaucoup de soin, et les résultats numériques, au Mémoire original: Remarquons seulement, que les expériences furent exécutées avec du lait de vache, ou avec une solution de sucre de lait, additionnée des matières nutritives nécessaires pour la bactérie, cultivée d'après la méthode de M. DELBRÜCK. Pour ce qui concerne la partie purement bactériologique. l'auteur renvoie de même à son „Lehrbuch der Gährungschemie" 3me édition 1879, p. 24.

Quant à la culture du microbe, les liqueurs furent stérilisées et la bactérie semée d'après les règles ordinaires.

1. La fermentation lactique peut avoir lieu sans la présence d'oxygène libre; mais cela n'empêche pas, qu'elle soit favorisée [1]) par la présence de cet élément, tant au début, que plus tard. La quantité d'oxygène employée est pourtant trop restreinte pour figurer dans l'équation chimique. Le fait connu depuis longtemps, que l'état **neutre** du liquide est favorable à la fermentation est démontré plus amplement.

2. L'auteur croit pouvoir conclure de ses expériences, qu'il peut exister une fermentation vraiment lactique, sans formation de bioxyde de carbone.

3. La fermentation purement lactique est plutôt favorisée, (entre certaines limites de température, soit de 30—40°) par une température relativement élevée que par une température relativement basse. Car dans ce dernier cas il se présente des perturbations, quoique la rapidité de la fermentation y gagne. Les limites de température sont prises en haut entre 30° et 40°, mais l'auteur fait remarquer du reste, que la bactérie comme telle se laisse cultiver plutôt à 50°, et même d'après quelques expérimentateurs jusqu'à environ 60°.

4. Pour neutraliser l'acide formé l'auteur donne la pré-

---

1) Voir sur ce sujet aussi le Dictionnaire de WURTZ, Supplém. Art. Fermentation pag. 822, où il se trouve entre autres: „M. RICHET a établi par des recherches intéressantes que l'oxygène rend plus rapide la fermentation lactique", etc. E. M.

férence au carbonate de calcium qui est supérieur au carbonate de magnésium; ce dernier l'emporte sur la carbonate de zinc.

5. La transformation du sucre de lait en acide lactique ne se fait qu'en partie, même en neutralisant le liquide pendant la réaction, ce qui en rend l'étude assez difficile. Aussi l'analyse chimique des corps formés offre quelques difficultés. L'expérience ne saurait donner pour le moment que quelques renseigements surtout d'un intérêt pratique. C'est ainsi que M. Mayer croit pouvoir annoncer une production relativement plus grande d'acide lactique qu'on ne l'avait réalisée peut-être jusqu'à présent.

M. Mayer a aussi acquis un résultat plutôt d'ordre théorique, bien digne de considération. Il a trouvé, qu'il n'y a pas de formation de gaz en quantité notable dans la fermentation lactique. Et il n'y a pas de raison par conséquent pour le moment (voir aussi sub 1) de modifier l'équation chimique généralement adoptée pour représenter la transformation de sucre en acide lactique.

E. M.

Sur l'équilibre entre l'iodure plombico-potassique et sa solution aqueuse,

PAR M. F. A. H. SCHREINEMAKERS [1]).

M. Ditte a publié dans les „Annales de Chimie et de Physique" [2]) une recherche sur la composition de la solution qu'on obtient en laissant de l'eau en contact avec un

1) Zeitschrift f. physik. Chem. IX, p. 57 et suiv.

2) Tome 24, 226 de la 5e Série.

excès du sel double $PbI_2 . 2KI . nH_2O$ (n tant = 4 selon l'auteur).

Quand on met ce sel en contact avec l'eau à la température ordinaire, il se décompose d'abord en en abandonnant de l'iodure plombique; mais en ajoutant toujours de nouvelles quantités du sel double, on arrive à un point, où celui-ci reste en contact avec la liqueur sans se décomposer; dans cette circonstance la solution a une composition constante à chaque température, comme l'a prouvé M. Ditte par des recherches exécutées entre 5° et 80°.

La cause de ce phénomène a été mise au jour surtout par les recherches de M. Bakhuis Roozeboom. Dans le système en question nous avons 3 composants, c'est à dire H_2O, PbI_2 et KI et 4 phases, de la vapeur d'eau, la solution, le sel double et l'iodure plombique, qui forment un équilibre parfaitement hétérogène; par conséquent la solution doit avoir une composition déterminée à chaque température, mais cette composition variera avec le température.

M. Ditte n'a pas étudié ces systèmes et s'est borné à l'examen des solutions, dans lesquelles le sel double ne se décompose plus.

M. Schreinemakers a tâche de combler la lacune laissée par M. Ditte et a étudié non seulement plus amplement l'influence de la température sur le système nommé, mais en outre l'autre système hétérogène possible, c'est à dire celui, où on a comme composants H_2O, PbI_2 et KI et 4 phases, la vapeur d'eau, la solution, le sel double et l'iodure potassique.

Voici un aperçu des méthodes différentes d'après lesquelles l'auteur s'est procuré les diverses solutions requises pour l'analyse.

Méthode A. Dans les expériences exécutées à des températures situées au-dessous du point d'ébullition de la solution saturée, la liqueur fut préparée dans un matras, chauffé au bain-marie ou dans une solution de chlorure calcique [1])

1) En employant la méthode A on ne détermine donc pas la solubilité

On soutira une petite quantité de la solution au moyen d'un tube en verre et on la transporta dans un flacon taré d'avance; à des températures très élevées la solution se figeait trop rapidement, de sorte qu'on était contraint de peser la solution avec le tube dans le flacon fermé, et de dissoudre la masse saline dans l'eau chaude. On détermina la quantité d'eau par le dosage du résidu laissé par le chauffage à 110°. Le plomb se sépare par le traitement avec l'eau en partie sous la forme de PbI_2 (qu'on pèse); une partie de ce composé reste dissoute dans la liqueur et fut précipitée par l'hydrogène sulfuré et déterminée sous la forme de PbS. Afin de contrôler la décomposition totale de PbI_2 et PbS l'auteur, après avoir chassé l'hydrogène sulfuré, dosa la quantité de HI pour le titrage acidimétrique; puis, après avoir saturé dans une autre partie de cette liqueur l'acide iodhydrique par le carbonate calcique, il détermina la quantité totale d'iode d'après la méthode de M. Pisani. Par le calcul on obtint ainsi la teneur en iodure potassique.

Méthode B. Pour les températures situées au-dessus du point d'ébullition de la solution, l'auteur se servait de tubes fermés à la lampe et divisés en deux compartiments de volume presque égal par un rétrécissement. Le tube, où on avait introduit une quantité déterminée de H_2O, PbI_2 et KI, fut chauffé dans un bain de glycérine. Les quantités des deux sels étaient telles qu'il en restait toujours encore après la formation du sel double. Au début de l'expérience la solution et les sels se trouvaient dans un des compartiments. On éleva la température jusqu'à ce que le sel double eût disparu complètement et on la détermina exactement; puis on transporta à cette température une partie de la solution dans l'autre compartiment en tournant avec pré-

---

sous la pression de vapeur de la solution mais sous celle de l'atmosphère. La différence de la composition de la liqueur est cependant si petite qu'on peut la négliger.

caution le tube jusqu'à ce qu'il eût obtenu une position horizontale. Après le refroidissement dans le bain, on sépara la partie contenant la solution et on soumit celle-ci à l'analyse. (Cette méthode est préférable à celle où on laissait une partie du sel double dans l'appareil, parce que celui-ci se présente souvent sous la forme de particules si ténues, qu'il est impossible de décanter la liqueur dans le compartement vide). Cette méthode n'est pas absolument exacte, parce qu'on néglige la pression de la vapeur d'eau contenue dans la partie vide du tube, et condensée sous la forme de liquide après l'expérience. L'auteur observe que cette pression qui se rapporte à un volume de ± 8 c.c. ne peut pas être très considérable, en regard de la grande quantité de KI et de PbI_2 contenue dans la solution.

La méthode B a de même servi à déterminer la solubilité de l'iodure potassique à 165°.

Méthode C. Au-dessus de 175° la solution qui se forme en présence d'un excès de sel double et de KI est si dense, que ce dernier sel surnage. Cette circonstance portait l'auteur à modifier la manière d'opérer que je viens de décrire. Cette fois il se servit d'un tube divisé en deux compartiments inégaux par le rétrécissement apporté. La quantité des composants fut choisie telle, que la solution ne pouvait remplir entièrement le compartiment le plus grand, mais était plus que suffisante pour remplir la partie la plus petite du tube.

En opérant suivant la méthode B, il vient un moment où le sel double a disparu. On retourne le tube, de sorte que le compartiment le plus petit se remplissait de liquide, tandis que le compartiment le plus grand en contenait une partie où surnageait l'iodure potassique. Pendant le refroidissement au bain de glycérine on constata qu'un abaissement de température de ± 8° donna lieu à la cristallisation de sel double dans le rétrécissement, de sorte que le contenu du réservoir inférieur était garanti contre chaque altération quant à la composition. Après

refroidissement complet on soumit ce contenu à l'analyse.

Le résultat obtenu par cette méthode concorda très bien avec celui obtenu suivant la méthode E.

Méthode D. (Détermination de la solubilité du sel double pur [1]). On pesa dans un tube des quantités déterminées de Pb I_2 et de KI (1 mol. de sel plombique sur 2 mol. de KI), et on y ajouta une certaine quantité d'eau. On ferma le tube et on chauffa au bain de glycérine jusqu'à ce que tout le sel double formé se fut dissous. Il est clair qu'on connait de cette manière la solubilité du sel double à la température observée.

Méthode E. Aux températures de 218°, 242° et 250° l'auteur opérait de même avec le sel double pur; mais à ces températures le sel se décompose en abandonnant de l'iodure potassique qui surnage dans la liqueur.

RÉSULTATS.

M. Schreinemakers donne deux tableaux représentant la composition à diverses températures: *a.* quand le sel double et l'iodure plombique sont présents comme phases solides; *b.* quand les phases solides sont représentées par le sel double et l'iodure potassique. Enfin il réunit dans un troisième tableau les résultats ayant rapport à la solubilité du sel double à des températures situées entre 157° et 201°.

Les courbes de solubilité qu'il a construites d'après les données de l'analyse lui permettent d'arriver aux résultats généraux suivants.

Aux températures situées au-dessous de 144° le sel double

---

1) La composition du sel double fut déterminée par l'auteur sur divers échantillons. La teneur en eau trouvée était de 2.4—2.57—2.66—2.75—2.77. En prenant en considération que le sel ne perd pas d'eau de cristallisation à l'air ambiant, et que la teneur de 2.4% d'eau était obtenue par l'analyse des cristaux assez volumineux et compactes, l'auteur donne au sel double la formule $Pb\,I_2 . K_2I_2 . 2^1/_2\,H_2O$.

se décompose au contact de l'eau en déposant de l'iodure plombique.

Aux températures situées entre 144° et 203° le sel double se dissout dans l'eau sans se décomposer.

Au-dessus de 203° la solution du sel double se décompose en abandonnant de l'iodure potassique.

L'iodure plombico-potassique nous donne donc un exemple d'un sel double qui ne se dissout sans décomposition dans l'eau que dans les limites de deux températures déterminées.

Remarquons encore qu'à 203° le point de fusion du sel double n'est pas encore atteint. En effet à cette température la solution contient encore plus de $2^1/_2$ mol. d'eau (savoir 3.06 mol.). De même on n'a pas pu observer une déshydratation; celle-ci cependant doit, selon toute probabilité, se présenter au-dessus de 203°; car il existe un sel double anhydre qu'on peut obtenir en fondant les deux composants à l'état anhydre.

Pour arriver à une connaissance complète de l'équilibre dans ce système de trois corps, il est nécessaire de considérer encore les équilibres hétérogènes incomplets possibles, c'est à dire:

I. celui, où les phases sont: la vapeur d'eau, la solution (H_2O . PbI_2 et KI) et KI à l'état solide;
II. celui où les phases sont: la vapeur d'eau, la solution et le sel double à l'état solide;
III. celui où les phases sont: la vapeur d'eau, la solution, et PbI_2 à l'état solide.

Pour chacun de ces systèmes on peut obtenir une série de solutions à une température constante.

Pour la température de 165° l'auteur trouva la composition suivante de trois solutions représentant les trois équilibres indiqués:

Equilibre I sur 1000 mol. H_2O 93.4 mol. PbI_2 et 165.2 mol. K_2I_2,
„ II „ „ „ „ 161.3 mol. de sel double,
„ III „ „ „ „ 110.6 mol. PbI_2 et 97.2 mol. K_2I_2.

A 165° le sel double est soluble dans l'eau sans se décomposer; c'est un cas particulier de l'équilibre II.

Il existe encore pour la température de 165° quatre équilibres hétérogènes complets.

1°. Équilibre entre H_2O et KI avec les phases: vapeur d'eau, solution et KI solide. On trouva 140.7 mol. K_2I_2 sur 1000 mol d'eau.

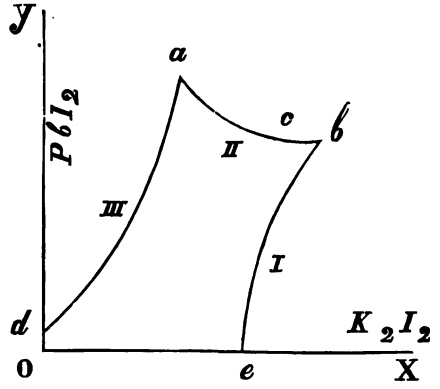
2°. Équilibre entre H_2O et PbI_2 avec les phases: vapeur d'eau, solution et PbI_2 à l'état solide. A 165° la solubilité est encore très faible, elle n'a pas été exactement déterminée. (Pour 80° l'auteur trouva 2.8 mgr. de PbI_2 dissous dans 1000 mgr. d'eau).

3°. Équilibre entre H_2O, PbI_2 et KI, quand le sel double et PbI_2 sont présents comme phases solides.

4°. Équilibre entre H_2O, PbI_2 et KI, quand le sel double et KI sont en excès.

Ces deux derniers se déduisent des courbes de solubilité construites par l'auteur.

Toutes les valeurs ayant rapport à la composition des solutions (t = 165°) sont représentées dans la figure suivante, où la teneur en KI (c'est à dire le nombre de molécules K_2I_2 sur 1000 mol. H_2O) est représentée par les abscisses, et la teneur en PbI_2 (le nombre des molécules PbI_2 sur 1000 mol. H_2O) par les ordonnées.



Comme l'on voit, l'isotherme pour la température de 165°

consiste en trois courbes I, II et III, représentant toutes les compositions possibles des solutions contenant de l'eau, de l'iodure plombique et de l'iodure potassique qui, sous leur propre pression de vapeur, sont en équilibre soit avec KI, soit avec le sel double, soit avec PbI_2. Les point *a* et *b* ont rapport aux solutions qui sont en équilibre avec le sel double et avec un des composants.

Considérons un peu plus en détail la signification de la figure, et commençons par le point *e*. En ce point on a un équilibre hétérogène complet entre KI et H_2O et trois phases, c'est à dire de l'iodure potassique solide, de la solution et la vapeur d'eau. La courbe I allant de *e* jusqu'à *b* se rapporte aux changements qui se produisent quand la liqueur reçoit des quantités croissantes de PbI_2; elle représente un équilibre hétérogène incomplet. Le point *b* a rapport à la concentration où il se sépare du sel double et représente un second équilibre hétérogène complet. Le nombre des composants n'a pas changé, mais nous avons maintenant une phase de plus et l'équilibre hétérogène incomplet a fait place à un équilibre hétérogène complet. Si maintenant on ajoute encore toujours de l'iodure plombique, nous restons au point *b*, car le sel nommé se combine avec l'excès de KI pour former du sel double. Dès que l'iodure potassique a entièrement disparu, l'addition prolongée de PbI_2 a pour effet que l'isotherme prend la forme représentée par la branche II, où on a de nouveau un équilibre hétérogène incomplet, et un changement des phases; en effet au lieu de l'iodure potassique solide on a maintenant le sel double en excès. Le point *c* représente la vraie solubilité.

En ajoutant toujours de l'iodure plombique on arrive enfin au point *a*, indiquant l'existence d'un équilibre hérérogène complet; car ici le sel PbI_2 apparaît comme représentant d'une nouvelle et quatrième phase. Maintenant on ne peut suivre plus loin l'isotherme par l'addition de PbI_2 Mais en partant du point *d* situé sur l'axe des OY (ou du sel PbI_2) et où on a un équilibre hétérogène complet (les com-

posants étant H_2O et PbI_2 et les phases: la vapeur d'eau, la solution et le PbI_2 solide), on voit qu'une addition croissante de KI nous mène le long de la branche de l'isotherme III vers le point *a*, où le sel PbI_2 est transformé en sel double et après au point *b*, où le sel double apparaît à côté de KI.

On a donc sur l'isotherme:

1°. trois courbes représentants des équilibres hétérogènes incomplets à trois phases;

2°. deux points (*d* et *e*) représentant des équilibres hétérogènes complets entre deux corps dans trois phases;

3°. deux points (*a* et *b*) représentant des équilibres hétérogènes complets, où trois corps apparaissent dans quatre phases.

Il est clair qu'on peut déterminer les isothermes pour d'autres températures que 165°. Or en adoptant encore un troisième axe OZ pour les températures on pourra construire toutes ces isothermes dans l'espace, et celles-ci nous donneront les contours d'un corps solide, représentant tous les différents équilibres réalisables.

Il y a enfin encore un point à considérer, savoir la question, s'il existe une température de transformation (séparation des deux sels constituants) pour le sel double.

En discutant cette question et en consultant la marche des courbes représentant la solubilité des divers systèmes, l'auteur arrive à la conclusion, que le seul résultat à attendre par une élévation ultérieure de température serait une déshydratation du sel à $2^1/_2$ H_2O. Or puisque le sel anhydre peut être préparé, hors de la solution, en fondant ensemble les deux composants dans les proportions requises, il semble que ce sel double anhydre, porté aux températures les plus élevées, ne subit jamais une decomposition.

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la composition minéralogique et chimique du sable des dunes Néerlandaises,

PAR M. J. W. RETGERS.

L'année passée j'ai publié un mémoire [1]) sur la composition du sable des dunes, situées à la côte occidentale de la Néerlande.

Quoique ma recherche ait avant tout un caractère minéralogique, je suis d'avis qu'elle a quelque importance à un point de chimique.

C'est pourquoi je me propose de donner dans ce Recueil un abrégé de mon mémoire original et d'y ajouter un essai sur un examen chimique du sable des dunes.

§ 1. Introduction.

Il est notoire que le sable des dunes, s'étendant le long de la côte occidentale de la Néerlande, est formé pour la

1) Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. 1891. Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft. Tome VII.

plus grande partie de grains de quartz, mais déjà a priori il est très invraisemblable que ce minéral constituerait exclusivement la masse sablonneuse, vu que les roches dont le quartz tire son origine contiennent encore d'autres minéraux, en partie aussi durs, en partie plus durs que le quartz et résistant aussi bien que ce dernier minéral à l'écrasement mécanique et aux influences chimiques. En outre un examen superficiel du sable des dunes trahit la présence d'autres minéraux; en effet, en l'éparpillant sur un morceau de papier blanc, l'on aperçoit plusieurs grains de couleur brune ou noire parmi les grains de quartz incolores.

On a déjà exécuté plusieurs fois un examen minéralogique de quelques sables. Rappelons par exemple la recherche des minéraux les plus pesants obtenus par le lavage réitéré du sable de la rivière le Mesvrin près d'Autun en France, exécutée par M. MICHEL-LÉVY [1]), ou encore l'examen du sable volcanique de l'île de Santorin par M. FOUQUÉ [2]), etc. En tous ces cas cependant on a pu toujours se procurer les minéraux à examiner en quantité suffisante. Le sable des dunes néerlandaises [3]) offre cette difficulté, que les minéraux étrangers n'y paraissent que pour quelques centièmes et s'effacent par conséquent presque entièrement vis à vis du grand nombre de grains quartzeux. Le triage des grains étrangers à l'aide du microscope est à peu près inexécutable. Il est vrai qu'on peut séparer quelques-uns des grains les plus pesants par un lavage réitéré, mais par là on perd tant des minéraux plus légers qu'il ne peut être question d'exécuter de cette manière un examen systématique.

La seule méthode promettant le succès de la recherche, c'est le triage des minéraux d'après leur poids specifique à l'aide des liquides pesants. Quelques expériences préalables

---

1) Bull. de la Soc. Minéral. I, 39, 1879.

2) E. FOUQUÉ. Santorin et ses Éruptions 1879.

3) Des recherches sur la nature des sables néerlandais ont été exécutés jusqu'à ce jour par M. M. P. HARTING (De bodem van Nederland, 1852) et J. BOSSCHA JZN. (Het zanddiluvium in Nederland, 1879).

me convainquirent que non seulement il était facile d'éloigner ainsi la grande masse des grains quartzeux, mais qu'on peut aussi appliquer cette méthode d'une manière conséquente à l'examen des autres grains minéraux.

En combinant cette séparation, basée sur la différence des poids spécifiques des différents minéraux, avec l'examen optique et des réactions microchimiques, je réussis en effet à déterminer avec un justesse — satisfaisante à mon avis — la nature de la plupart des minéraux paraissant dans le sable des dunes néerlandaises.

C'est la considération qu'une recherche systématique pareille sur la nature d'un sable de mer n'a pas encore été exécutée jusqu'à ce jour, et qu'elle peut en même temps valoir comme un premier essai d'un examen exclusivement minéralogique d'une partie du sol de la Néerlande suivant les méthodes tant améliorées de l'examen des minéraux, qui m'a porté à vouer à cette recherche le temps et le travail considérables qu'exige un examen quelque peu approfondi du problème en question [1]).

Avant de procéder à la description des méthodes de recherche et des résultats obtenus, je me permettrai de communiquer quelques remarques générales sur la nature des minéraux du sable des dunes, me basant sur les résultats que je vais mentionner plus tard.

Parmi les minéraux qui peuvent se trouver dans le sable des dunes sous la forme de grains à côté du quartz, on

1) Il ne me semble pas superflu de remarquer que ma recherche se rapporte exclusivement à la composition minéralogique du sable des dunes et que (du moins provisoirement) je n'ai pas l'intention d'aborder nombre d'autres problèmes qui s'y rattachent, comme par exemple l'examen du sable de la plage et des couches limoneuses qui s'y trouvent ou l'examen des foraminifères, des diatomées etc. qui y sont disséminées.

s'attend à rencontrer surtout les composés constituants des roches qui se distinguent par leur dureté et leur cohésion et qui sont difficilement attaqués par les agents chimiques, comme par exemple le grenat, le spinelle, la staurotide, la tourmaline et la magnétite; en même temps on est enclin à douter de la présence de minéraux moins durs comme l'augite et l'épidote, et à plus forte raison de la possibilité de rencontrer des minéraux facilement clivables comme le feldspath et la hornblende, ou des corps très enclins à se décomposer comme l'olivine.

Cependant les résultats de l'examen prouvèrent que ce raisonnement est mal fondé. Sans doute les minéraux durs et presque inattaquables par les agents chimiques forment une partie très importante du sable des dunes; c'est ce que prouvent la richesse en grenats, la présence de la staurotide, du spinelle, du zircon et de différents autres minéraux dont la dureté est plus grande que celle du quartz. Quelques-uns de ces minéraux sont pour ainsi dire indestructibles; ainsi le zircon se trouve encore sous la forme de cristaux nettement terminés à facettes brillantes. Quand on réfléchit que ces zircons se trouvaient primitivement dans le granit et passèrent probablement avec des grains de quartz dans la masse de plusieurs espèces de grès (on a découvert des zircons dans des grès d'un âge géologique très différent; et ainsi ceux du terrain dévonien du Rhin auront été transportés plus tard dans les sables néerlandais), on peut à bon droit considérer ce minéral comme indestructible et on arrivera à la conclusion qu'il doit s'accumuler de plus en plus dans les sables. Il en est de même du rutile, du spinelle, du corindon, etc. On ne peut donc attacher qu'une faible importance à ces minéraux pour découvrir l'origine des minéraux du sable. En effet, comment pourra-t-on décider à quelles différentes espèces de roches sédimentaires ils appartenaient à l'origine, quand on sait que celles-ci se sont désagrégées à leur tour et ont fini par arriver sous forme de grains dans les sables de mer. Quelque grande que soit

leur importance au point de vue minéralogique (et chimique), pour la géologie ils n'ont qu'une valeur secondaire.

A côté de ces deux minéraux extrêmement durs on en trouve d'autres dans le sable des dunes plus tendres et même des espèces facilement clivables ou attaquables par les agents chimiques. L'exemple le plus frappant et qui m'étonnait beaucoup lorsque j'en fis la découverte, c'est la présence d'un nombre assez considérable de grains de calcite possédant toutes les propriétés caractéristiques de cette espèce (le clivage rhomboédrique, les stries des mâcles suivant $^1/_2$ R, la double réfraction extrêmement forte, l'effervescence par le contact avec l'acide chlorhydrique, etc.). Ce fait constaté, il n'y a pas de raison de s'étonner qu'on rencontre parfois des grains de hornblende, (quelquefois même d'actinolithe fibreuse), de feldspath, (tant monoclinique que triclinique), d'apatite et même d'olivine.

Il résulte de tout cela qu'on se fait souvent une idée exagérée de l'écrasement des minéraux pendant leur trajet dans les eaux des rivières. Ce ne sont pas des secousses ou des chocs violents que subissent les grains dans le sable des rivières, mais plutôt un frottement doux et continu, tendant seulement à émousser les arêtes et les sommet aigus des fragments minéraux, comme nous les trouvons dans le détritus des roches. Un grain de calcite ou de hornblende qui a déjà essuyé un transport de longue durée par l'eau, peut être assez facilement divisé en feuillettes suivant les plans de clivage par une pression assez faible dans un mortier d'agate.

Je veux encore fixer surtout l'attention sur l'importance géologique de ces minéraux tendres et fragiles. Quoiqu'ils puissent résister, comme nous venons de le constater, à un transport assez long par l'eau, ils ne peuvent pas cependant — comparés avec le spinelle et le zircon indestructibles — tenir longtemps contre l'écrasement et l'action des agents chimiques, et c'est pourquoi l'on peut souvent avec quelque probabilité indiquer leur origine. Ainsi, par exemple,

je crois que les grains nombreux de calcite qu'on trouve dans le sable des dunes tirent leur origine du terrain considérable du calcaire carbonifère en Belgique que parcourt la Meuse, et qu'ils sont transportés jusqu'à la côte de la Hollande par les eaux du fleuve nommé. Remarquons à cette occasion que les grains de calcite, de feldspath et de hornblende ne formeront qu'une partie peu considérable du gravois de roche ou du sable des dunes primitif; en effet la plus grande partie se perd, et il est très douteux que l'on trouvât même encore des grains de calcite et de feldspath dans le sable de nos plages, si le cours du Rhin et de la Meuse était beaucoup plus long qu'il ne l'est en réalité.

Un autre exemple pareil c'est la présence de grains d'olivine, c'est-à-dire d'un minéral qui, quoique très dur, est cependant facilement altérable par l'atmosphère en se changeant en serpentine. Je crois en pouvoir indiquer l'origine avec une grande probabilité dans le basalte qui, dans plusieurs lieux sur le bord du Rhin, vient à percer le grès dévonien. Si donc la calcite est un minéral de la Meuse, l'olivine en est un qui nous vient du Rhin.

Cependant la possibilité d'indiquer d'une manière pareille l'origine probable des minéraux faisant partie du sable des dunes ne sera que très restreinte. La plupart des minéraux sont si communs ou les rivières parcourent des terrains si différents au point de vue pétrographique, que la recherche de leur origine devient trop compliquée.

Quelques minéraux, importants au point de vue pétrographique, sont si extrêmement tendres qu'ils ne peuvent paraître dans le sable des dunes. C'est surtout le cas du groupe des minéraux feuilletés, comme le mica, la chlorite, le talc, etc. Les feuilles tendres du mica sont à coup sûr emportées, durant le transport par l'eau, avec le limon de kaolin et se déposent dans la mer à une distance beaucoup plus grande que le sable des dunes. Cependant ils ont fait partie des roches primitives; c'est ce qu'on peut déduire de la pré-

sence de la biotite et de la muscovite sous la forme de feuillettes et de touffes hexagonales dans quelques grains de quartz, minéral qui parfois contient de même quelques petites lamelles vertes de chlorite.

Maintenant je vais produire ici un tableau contenant les différents minéraux que j'ai trouvés sous la forme de grains dans le sable des dunes, avec indication de leur poids spécifique et de leur dureté:

Noms des minéraux.	Poids Spécifique.	Dureté.
Orthoclase	2,56	6
Microcline	2,56	6
Plagioclase	2,6—2,7	6
Cordiérite	2,6—2,7	7—8
Quartz	2,65	7
Calcite	2,71	3
Apatite	3,2	5
Amphibole (hornblende, actinolithe, smaragdite, glaucophane)	3,1—3,3	5—6
Tourmaline	3,0—3,3	7—8
Pyroxène (augite, hypersthène)	3,3—3,6	5—6
Epidote	3,3—3,5	6—7
Titanite	3,4—3,6	5—7
Sillimanite (fibrolithe)	3,2—3,3	6—7
Olivine	3,3—3,5	7
Grenat	3,6—4,2	7
Staurotide	3,4—3,8	7—8
Disthène	3,5—3,7	7
Corindon	3,9—4,0	9
Spinelle	3,6—4,1	8
Rutile	4,2—4,4	7
Zircon	4,4—4,8	7—8
Fer oxydulé	5,0—5,2	6—7
Fer titané	4,8—5,0	6

Parmi ces minéraux il faut faire distinction entre ceux qu'on trouve fréquemment et ceux qui sont rares. Le premier groupe, contenant les minéraux qui constituent principalement le sable des dunes hollandaises, embrasse les espèces suivantes: le quartz, l'orthoclase, la calcite, l'apatite, l'amphibole, le pyroxène, la tourmaline, l'épidote, le grenat, la stàurotide, le rutile, le zircon, la magnétite, l'ilménite.

---

§ 2. Méthodes de recherche.

Comme je l'ai déjà remarqué dans l'introduction, la possibilité d'une recherche minéralogique du sable des dunes repose principalement sur un moyen qui permet d'éloigner la plus grande partie des grains de quartz, et de concentrer ainsi la partie beaucoup moins considérable de minéraux étrangers. Un moyen pareil nous est fourni aux temps présents par les liquides d'un poids spécifique élevé qu'on peut amener à une densité voulue par la dilution avec des liquides d'un poids spécifique moins considérable. Le principe le plus important de l'examen, c'est donc de séparer la plupart des grains de quartz par l'application de deux liqueurs dont l'une est un peu plus pesante, l'autre un peu plus légère que le quartz (p. s. = 2.650). Par là nous obtenons en même temps les minéraux étrangers séparés en deux groupes principaux et distincts.

Quand on examine les grains des minéraux séparés de la sorte à l'aide du microscope, on se convainc tout de suite que, surtout parmi ceux qui sont plus pesants que le quartz, il se trouve un grand nombre d'espèces très différentes. Il me parut évident, qu'un examen systématique de ces minéraux ne pourrait être exécuté avec succès qu'en y appliquant avec conséquence le principe de la séparation selon la différence des poids spécifiques au moyen de liquides de densité différente.

Remarquons en passant que le sable des dunes [1]) s'approprie très bien à un examen de ce genre. Il est en effet formé de grains assez lisses de grandeur pas trop exiguë, s'humectant très facilement par les différents liquides à employer et coulant rapidement au fond. La poudre pierreuse ténue qu'on obtient toujours en écrasant les roches (c'est surtout pour l'examen de celles-ci qu'on emploie la séparation par la différence des poids spécifiques) qui, comme la plupart des poudres fines, coule difficilement au fond et a une tendance à demeurer à la surface, manque totalement dans le sable des dunes. — De l'autre côté les dimensions des grains ne sont pas trop fortes, de sorte qu'on a le grand avantage que presque chaque grain isolé du sable représente un seul minéral, presque toujours même un seul individu cristallin. En outre on n'a heureusement pas affaire à des fragments (comme on les obtient quand on concasse les roches) qui, surtout s'ils ne sont pas assez petits, consistent en un mélange de deux minéraux, et qui forment ainsi des produits intermédiaires nombreux qu'on est forcé de diviser et de séparer de nouveau. On ne trouve, par exemple, presque jamais des grains que consistent pour une moitié, en quartz et pour l'autre moitié en grenat. Si d'une part il faut avouer que cette circonstance n'est pas favorable à l'indication de l'origine des minéraux (parce que de telles associations trahissent quelquefois la nature de la roche primitive), d'autre part elle facilite beaucoup l'examen même qui par là obtient un caractère rigoureusement minéralogique.

Pour la séparation la plus importante dans ce genre de recherche, c'est à dire pour l'élimination des grains de quartz, la liqueur la plus usitée dans ces derniers temps, d'ordinaire nommée „liqueur de Thoulet", est sans aucun doute la plus préférable. Celle-ci, une solution d'iodure mercurique dans

---

1) Le sable des dunes examiné par moi fut recueilli à Schéveningue à quelque distance au sud de l'Hôtel des Bains, à la pente occidentale de la série de dunes.

une solution aqueuse d'iodure potassique[1]), est en outre la moins chère des liqueurs pesantes connues jusqu'ici, ce qui n'est pas sans importance si l'on prend en considération qu'il faut opérer sur de très grandes quantités de sable pour pouvoir séparer des quantités notables des minéraux rares. Par malheur la liqueur de THOULET, n'ayant qu'un poids spécifique de 3,2 à sa plus grande concentration, ne suffit pas elle seule et il nous faut donc encore des liqueurs plus pesantes pour la séparation des minéraux plus denses. Celles qui sont fluides à la température ordinaire n'atteignent cependant qu'un poids spécifique de 3,60—3,65 tout au plus. Pour des liquides encore plus pesants il faut recourir à des masses de sels fondus dont on a déjà proposé quelques-unes. Parce qu'il est possible d'atteindre facilement par leur emploi un poids spécifique de 5,0, et que celui-ci n'est que légèrement surpassé par celui du minéral le plus pesant, paraissant dans le sable des dunes (le fer oxydulé, maximum du p. s. = 5,2), on est à même, en arrangeant une série bien choisie de liqueurs de densité différente et de sels fondus, d'exécuter la séparation d'après le poids spécifique de tous les minéraux paraissant dans le sable des dunes.

Une grande difficulté dans cette recherche, c'est tout d'abord le choix juste des liquides et des masses salines à employer. En premier lieu il est désirable de restreindre autant que possible leur nombre, afin de ne pas trop compliquer l'examen. En outre il me parut un principe très rationnel dans ces genres de séparation de classer les principaux minéraux, c'est à dire ceux qui paraissent le plus fréquemment dans le sable des dunes, en quelques rubriques peu nombreuses dont les poids spécifiques offrent des différences assez notables. Cette manière d'opérer vaut beaucoup mieux que celle de soutirer les minéraux de liquides pesants qui n'ont chaque fois subi qu'une dilution relativement insignifiante; en effet

1) Ou plutôt une solution du sel double $Hg\ I_2$, 2 K I dans un excès de solution d'iodure potassique.

on obtient par là un nombre trop considérable de groupes; j'ai pu me convaincre que, en agissant ainsi, on n'obtient pas de meilleurs résultats, tandis que, en même temps, on perd la faculté de suivre d'un coup d'oeil la marche des recherches.

Il va sans dire qu'il ne faut pas trop prendre à la rigueur l'exactitude de cette division en quelques groupes principaux. D'abord la plupart des minéraux, tirant leur origine des roches, sont des mélanges isomorphes de silicates légers (pauvres en fer) et pesants (riches en fer); puis la plupart d'entre eux portent des matières enclavées soit plus légères (des liquides ou des gaz) soit plus pesantes (p. e. des grains de minerais de fer). Nonobstant cela ces deux désavantages ne sont pas assez importants pour rendre impossible d'arriver au but primitif, la séparation en quelques groupes capitaux.

J'ai employé un temps considérable à faire des expériences préliminaires pour arriver à la classification en groupes la plus préférable, et je crois que ma peine n'a pas été perdue; en effet, je me flatte que je suis parvenu à établir une classification pratique qui pourra être maintenue sans peine dans des recherches ultérieures sur la nature du sable. Voici en quelques mots le résultat auquel je suis arrivé.

Les principaux minéraux pesants du sable des dunes sont des amphiboles, des pyroxènes, des grenats, des zircons, des rutiles et des minerais de fer.

Ces minéraux se rangent dans les quatre groupes capitaux suivants:

I. Le groupe des amphiboles et pyroxènes.	P. S.	3,0—3,6.
II. Le groupe des grenats	„ „	3,6—4,2.
III. Le groupe des rutiles et zircons. . . .	„ „	4,2—4,8.
IV. Le groupe des minerais de fer	„ „	4,8—5,2.

Cette classification forme la base fondamentale de l'examen; les limites sont suffisamment déterminées, seulement on rencontre toujours des grains souillés par des minéraux ap-

partenant à un groupe adjacent; ainsi on trouvera toujours quelques grenats légers dans le groupe des amphiboles et pyroxènes et quelques grenats pesants dans le groupe des rutiles et zircons.

On peut cependant pousser encore plus loin cette classification et diviser encore les quatre groupes capitaux en d'autres plus restreints. Les amphiboles (p. s. = 3,0—3,3) sont d'ordinaire plus légères que les pyroxènes correspondants (3,3—3,6). Le poids spécifique de 3,3 forme donc une limite assez bonne qui, bien que moins accentuée que les limites des groupes capitaux, peut cependant servir à séparer la masse principale des hornblendes de celle des augites.

Une division pareille est encore possible pour le troisième des groupes capitaux. Le rutile a un poids specifique de 4,2—4,3, le zircon de 4,4—4,7. Une limite, exprimée par un poids spécifique de 4,4, pourrait donc servir à séparer les deux minéraux.

Au besoin on pourrait encore diviser en deux groupes les minerais de fer. En effet le fer titanique est plus léger (p. s. = 4,8—5,0) que le fer magnétique (p. s. = 5,0—5,2). Cependant, comme nous le verrons dans la suite, il vaut mieux effectuer la séparation de ces minéraux au moyen d'un aimant.

En dehors des principaux minéraux nommés il y en a encore plusieurs qui sont moins fréquents, par exemple: l'épidote (p. s. = 3,4—3,5) qu'on rencontre pour la plupart dans le groupe des pyroxènes, la tourmaline (p. s. = 3,0—3,2) qui se trouve d'ordinaire mélangée aux minéraux du groupe des amphiboles et la staurotide (p. s. = 3,4—3,8) qu'on trouve surtout parmi les grenats.

Selon mon expérience on fait bien d'employer les liqueurs et les masses salines suivantes pour la séparation de ces différents groupes.

Après avoir éloigné la majeure partie des grains de quartz par une liqueur de Thoulet, ayant un poids spécifique de

2,70 [1]), on transporte les grains plus pesants que l'on a soutirés (environ 5 p. ct.) dans une liqueur d'une densité de 3,0, soit dans une liqueur de THOULET, soit dans un mélange d'iodure de méthylène et de xylène. On isole ainsi le groupe ayant un p. s. de 2,70—3,01 où l'on ne rencontre pas encore des silicates ferrifères. Ceux-ci ne commencent à paraître que quand la densité du liquide monte jusqu'à 3,1; un. p. s. de 3,0 est donc une limite excellente pour la séparation des minéraux exempts de fer et des minéraux ferrifères.

Le groupe isolé [2]) dont le p. s. surpasse le chiffre 3,0 est transporté dans l'iodure de méthylène non mélangé; ce corps a une densité constante de 3,30 à la température moyenne, ce qui est très commode dans la pratique. Les grains qui y surnagent appartiennent au groupe des amphiboles (p. s. = 3,0—3,3).

Pour pouvoir isoler le groupe suivant (celui des pyroxènes) il nous faut une liqueur ayant un p. s. de 3,60. Ce chiffre correspond à la limite extrême des densités appartenant aux composés liquides connus jusqu'à ce jour; on y approche de près par l'emploi de la liqueur de ROHRBACH (une solution d'iodure mercuri-barytique à son maximum de concentration (p. s. = 3,588), ou d'une solution d'iode et d'iodoforme dans l'iodure de méthylène [3]) (p. s = 3.60—3;65), proposée par moi [4]). Il est vrai que la dernière de ces

---

1) La manière la plus pratique d'effectuer ces triages, c'est de se servir d'un entonnoir à séparation, ayant une capacité d'un demi-litre ou d'un quart de litre.

2) Il va sans dire que, avant de recourir à une autre liqueur, il faut éloigner la liqueur précédente adhérant aux grains en les bouillant avec des liquides appropriés (l'eau ou le benzène).

3) Neues Jahrb. für Miner. 1889. II. p. 188.

4) La liqueur de KLEIN (une solution de borotungstate cadmique), à laquelle on attribue souvent un p. s. de 3,60, n'atteint cette forte densité que par le chauffage à 75°, température à laquelle les cristaux se fondent dans leur eau de cristallisation. C'est pourquoi l'emploi n'en est pas si commode que celui des deux liqueurs froides nommées.

liqueurs à la désavantage d'être intransparente; mais par contre elle est beaucoup plus fluide que la première. En outre on peut neutraliser le désavantage signalé en opérant, non pas, comme d'ordinaire, à la lumière transmise mais à la lumière incidente, ce qui est facile à exécuter de la manière suivante. On transporte les grains dans un creuset de porcelaine, l'on y verse la liqueur iodifère jusqu'au bord et on laisse le tout quelque temps en repos. On voit alors distinctement les grains plus légers surnageant à la surface de la liqueur, brillante comme le mercure. Maintenant on met le creuset sur un verre de montre de grandes dimensions, et on ajoute au contenu goutte par goutte et avec précaution de la liqueur iodifère jusqu'à ce que celle-ci commence à déborder; de la sorte les grains surnageants d'augite sont emportés. Cette séparation est très exacte si l'on a soin de laisser tomber les gouttes sur le bord du creuset, là où se trouvent la plupart des grains; ceux-ci sont alors emportés en totalité. Au point de vue pratique la liqueur iodifère a le désavantage qu'on ne peut pas la filtrer par du papier comme les autres liqueurs pesantes. On isole cependant facilement les grains et la liqueur par un entonnoir à séparation, dont on ouvre à peine le robinet, de sorte que le liquide ne découle que par gouttes. On nettoie ensuite les grains par le lavage avec le benzène.

Les grains qui se sont déposés dans le dernier liquide pesant consistent pour une grande partie en grenat, tout d'abord reconnaissable à sa couleur rouge. Ils ne sont mélangés qu'avec une petite quantité de rutile, de zircon et de minerais de fer. Mais parce que ces minéraux ont une importance prépondérante, il n'est pas permis de négliger leur séparation ultérieure; seulement celle-ci ne s'effectue plus par l'emploi des liquides pesants, mais par celui des masses salines.

Parce que la quantité de ces minéraux rares est très petite (environ 0,1 p. ct. du sable des dunes), on fait bien de les isoler séparément d'une quantité beaucoup plus grande

de sable. Tandis qu'une quantité de 100 grammes suffit pour la séparation en groupes capitaux, il est nécessaire de prendre pour le moins une quantité décuple, soit donc un kilogramme, pour pouvoir isoler tant de rutiles et de zircons qu'on soit en état d'en faire l'analyse chimique. Cette opération est assez laborieuse et exige une assez grande quantité de liqueur. Voici la manière la plus expéditive et la moins dispendieuse pour atteindre le but désiré.

On se sert encore d'un entonnoir à séparation aussi grand que possible, ayant, par exemple, une capacité d'un litre ou d'un demi-litre, on le remplit de liqueur de Thoulet d'un p. s. de 3,0 à 3,2 et on y transporte le sable par quantités d'environ 100 ou 200 grammes; après avoir diligemment remué la liqueur, on abandonne le tout au repos; le sable le plus léger forme un gâteau épais à la surface de la liqueur; on l'éloigne lentement avec une spatule ou une cuillère en porcelaine; enfin on soutire dans une capsule à part le sable déposé plus pesant. Quand on réitère cette opération jusqu'à ce qu'on ait épuisé la quantité totale de sable, la séparation se fait assez vite et sans perdre une quantité appréciable de minéraux pesants. La grande masse du sable, contenant des grains plus légers, est épuisée par de l'eau dans un grand gobelet de verre, afin de regagner la liqueur précieuse.

La quantité assez considérable de grains pesants dont le p. s. surpasse, 3,0 est lavée et bouillie avec de l'eau et, sans employer les liquides pesants d'une densité de 3,3—3,6, on les transporte dans une masse saline fondue dont le poids spécifique doit être 4,20, afin que tous les grains d'amphibole, de pyroxène et de grenat puissent surnager et qu'il ne se dépose que des grains de rutile, de zircon et de minerais de fer.

Quant à ce qui regarde ces masses salines fondues, je dois remarquer qu'on n'en a pas proposé jusqu'à ce jour beaucoup qui soient d'un bon usage; il va sans dire qu'elles doivent réunir deux propriétés, c'est-à-dire un poids

spécifique élevé (surpassant pour le moins le chiffre 4,0) et un point de fusion assez bas (situé, si c'est possible, au-dessous de 100°). Des substances connues jusqu'à ce jour ($Pb\,Cl_2$, $Hg\,I_2 + 2\,K\,I$, $AgAz\,O_3$ et $2\,AgAz\,O_3 + 3\,Ag\,I$), le dernier mélange est le plus propre à l'usage à cause de son p. s. élevé de 5,0 et de son point de fusion relativement bas (75°), mais cet iodo-azotate argentique a le désavantage, qu'on ne peut pas le fondre avec une substance plus légère afin d'atteindre un p. s. voulu.

Cette circonstance me porta à chercher un autre sel très pesant et en même temps très fusible; je crois avoir trouvé comme tel un sel double d'azotate argentique et d'azotate thalleux ($AgAz\,O_3 + TlAz\,O_3$). Ce composé a un poids spécifique très élevé qu'on peut évaluer à environ 5,0 car le zircon (p. s. = 4,5) et la braunite (p. s. = 4,8) y surnagent, la magnétite (p. s. = 5,21) au contraire y coule au fond. Son point de fusion est assez bas (70°—75°) de sorte qu'on le fond sans peine au bain-marie; en outre, le sel fondu forme une liqueur limpide et très fluide; enfin, en le mélangeant avec d'autres substances, on peut diminuer le poids spécifique de la masse. Au début je me servais à cet effet des sels doubles analogues $K\,Ag\,Az_2\,O_6$ (p. d. f. 125° C.) et $(Az\,H_4)\,Ag\,Az_2\,O_6$ (p. d. f. 97° C.) qui s'y mélangent en toutes proportions à la fusion. Le hasard me fit trouver une substance beaucoup plus préférable pour diluer la masse saline, savoir une solution concentrée du même sel double $Tl\,Ag\,Az_2\,O_6$, ou, ce qui revient au même, un peu d'eau qui forme sur le champ avec le sel fondu un liquide aqueux limpide (en allemand: „durchwässerte Schmelze"), dont le poids spécifique est plus petit et le point de fusion (50—60° C.) plus bas que celui du sel double primitif. Afin de donner à la masse le poids spécifique voulu, on y introduit un „indicateur", c'est-à-dire un cristal ou un gros fragment d'un minéral qui a le p. s. requis, par exemple du rutile; on évapore avec précaution une petite quantité de l'eau jusqu'à ce que l'indicateur commence à s'élever dans

la masse liquide et reste en suspension quand on remue celle-ci. On transporte maintenant les grains de sable dans le liquide et l'on attend le moment où ils se séparent en une partie surnageante et une partie déposée au fond. Tout cela va si vite que le p. s. ne varie pas notablement pendant l'opération.

De cette manière le petit groupe des rutiles, des zircons et des minerais de fer fut séparé du sable des dunes. La quantité de grains d'un p. s. de 3,0—3,2 que j'avais isolés d'un kilogramme de sable fut remuée dans un bain d'azotate thallo-argentique aqueux et fondu, ayant un p. s. d'environ 4,2, comme on pouvait s'en assurer par un indicateur de rutile qui y restait suspendu. La grande masse des grains d'augite, de hornblende et de grenats surnageait, tandis que les rutiles, les zircons et les minerais de fer coulaient à fond; seulement à cette fraction se mélangeaient toujours quelques-uns des grenats les plus pesants.

Le séparation se fait le mieux dans un petit gobelet en verre, de forme élancée (ayant par exemple 2 c.M. de diamètre et 8 c.M. de hauteur), de chauffage par une petite flamme nue. Dès qu'il s'est formé une couche de liqueur limpide, large de 1—2 c.M., entre les grains surnageants et déposés, on abandonne la masse au refroidissement; après qu'elle s'est figée, on casse le gobelet à son fond, de sorte que la masse solide est à découvert et on fond avec précaution la partie inférieure avec la couche de grains pesants, ce qui s'effectue très facilement en la mettant en contact avec une flamme nue et en recueillant le sel fondu dans une capsule.

On nettoie les grains légers et de même les grains pesants en les traitant par l'eau chaude. Il s'entend qu'on évapore la solution précieuse de l'azotate thallo-argentique et qu'on la prive d'eau afin de pouvoir s'en servir dans une expérience suivante.

Cependant, si l'on désire fractionner encore le groupe des minéraux pesants, — c'était en effet le cas où je me trou-

vais — on transporte le sel double liquéfié avec les grains pesants dans un autre petit gobelet (ou, mieux encore, en y fait dégoutter de suite la masse fondante), et on chauffe de nouveau pendant quelque temps jusqu'à ce que l'indicateur de zircon (p. s. = 4,5) commence à rester suspendu, et de cette manière on sépare encore les grains légers de rutile (p. s. = 4,2—4,5) des grains plus pesants de zircon et des minerais de fer. On peut enfin réitérer encore la méthode de séparation pour ces derniers en employant le sel double anhydre fondu dont le p. s. est d'environ 4,9—5,0; cependant je trouvai moins commode d'agir ainsi et je préfère effectuer le triage au moyen d'un aimant.

La méthode que je viens de décrire servait donc à classer en groupes les minéraux ferrifères du sable des dunes, c'est-à-dire ceux dont le p. s. surpassait le chiffre 3.0. Il est aussi possible de pousser plus loin la classification en groupes des minéraux plus légers, exempts de fer.

Le quartz à l'état pur a un poids spécifique constant de 2,650. Parce qu'il contient cependant des matières incluses, tant plus légères que plus pesantes, il faut tâcher de soutirer les grains de quartz entre des limites plus ou moins larges du poids spécifique. Pour établir des limites appropriées, il faut prendre en considération les circonstances suivantes. Parmi les minéraux du sable des dunes il y en a qui ont à peu près le même poids spécifique que le quartz. Comme tels j'en ai trouvé deux, savoir le plagioclase (p. s. moyen = 2,66) et la cordiérite (p. s. moyen = 2,63). L'orthose (p. s. = 2,56) et la calcite (p. s. = 2,715) qu'on trouve de même dans ce sable, s'éloignent un peu plus du quartz. Or, pour pouvoir isoler ces dernieurs minéraux très importants, du moins autant que possible, on fait bien de prendre pour les limites des poids specifiques, appartenant aux liqueurs pesantes qu'on emploiera pour séparer les grains de quartz, les extrêmes 2,60 et 2,70. En agissant ainsi, on a le grand avantage d'obtenir un groupe de corps d'un poids spécifique au-dessous de 2,60 où se trouvent, il est vrai,

beaucoup de grains de quartz impurs (contenant surtout des liquides enclavés), mais en même temps tous les grains d'orthose, tandis que le groupe correspondant aux limites du p. s. de 2,70—3,00 contient de même encore beaucoup de grains de quartz troubles, mais aussi tous les grains de calcite avec les fragments assez nombreux de coquilles et de corail. Ces derniers consistent de même, comme l'on sait, en carbonate calcique.

Nous avons donc, somme toute, la division suivante en groupes des minéraux du sable des dunes suivant le poids spécifique:

2,50—2,60.	Groupe de l'orthose [1])	2,5 p. ct.		
2,60—2,70.	„ du quartz	85,0 „	95 p. ct.	
2,70—3,00.	„ de la calcite	7,5 „		
3,00—3,30.	„ de l'amphibole	1,5 „	2,5 p. ct.	
3,30—3,60.	„ du pyroxène	1,0 „		
3,60—4,20.	„ du grenat	2,4 „		2,5 p. ct.
4,20—4,50.	„ du rutile			
4,50—4,80.	„ du zircon	0,1 „		
4,80—5,20.	„ des minerais de fer	(0,05) „		

Les chiffres qui suivent les noms des différents groupes expriment la quantité en centièmes par rapport au total en sable. Il est à remarquer qu'ils ne sont que des moyennes et des nombres approximatifs et qu'ils n'ont, par conséquent, pas de valeur plus grande que pour en déduire quelques conclusions, comme par exemple les suivantes:

1°. Le quartz forme la partie constituante principale du sable des dunes, variant de 90 à 95 centièmes.

---

1) Il ne me semble pas superflu d'insister sur le fait que le groupe des orthoses est formé pour la plus grande partie de grains de quartz accompagnés de quelques orthoses; il en est de même par rapport au groupe des calcites. Ces deux groupes ont donc reçu leur nom des minéraux qui des caractérisent, bien que ceux-ci ne soient pas abondants; les autres groupes, au contraire, sont nommés d'après les minéraux qui en forment la plus grande partie.

2⁰. Les minéraux ferrifères, ayant un poids spécifique plus élevé que 3,0, se trouvent dans le sable des dunes pour environ 5 p. ct.

3⁰. De ces minéraux ferrifères les hornblendes, les augites et les grenats forment la masse principale.

4⁰. Les autres minéraux, comme l'épidote, la tourmaline, la staurotide, etc. occupent une place subordonnée dans ces trois groupes principaux.

5⁰. Le groupe des rutiles et des zircons, si important à un point de vue minéralogique, ne se trouve qu'en quantité minime dans le sable des dunes [1]) (à peine pour 0,05 p. ct.).

6⁰. Les minerais de fer sont de même très rares dans le sable des dunes (on en trouve environ 0,05 p. ct. du poids total).

Apres avoir isolé, d'après la méthode décrite, les différents groupes de minéraux, et après en avoir déterminé la quantité, je pus procéder à l'examen exact et à la description des diverses espèces.

Qu'il me soit permis de fixer auparavant l'attention sur quelques particularités, par lesquelles une recherche de ce genre se distingue de l'examen par le microscope de plaques minces qu'on obtient en usant les matières rocheuses. Pour ce dernier examen la forme des différents minéraux qui constituent les roches est un des principaux moyens de diagnose. Ainsi l'on reconnait dans les porphyres le quartz à sa forme dihexaédrique, dans les basaltes l'augite à son

---

1) Il est à remarquer qu'il est facile d'isoler par la voie chimique, après le fractionnement décrit au moyen des liqueurs pesantes, des quantités assez considérables d'acide zirconique et d'acide titanique, contenus dans le sable des dunes. Sans la concentration préalable des minéraux en question on réussirait à peine à démontrer l'existence de ces composés chimiques dans le sable.

contour octogone, dans les trachytes la hornblende à sa section transversale en losange aigu. En outre la détermination de l'angle d'extinction à la lumière polarisée, moyen appliqué si fréquemment pour la diagnose des minéraux, n'est possible que quand le cristal possède une arête bien développée.

Tout cela fait défaut dans l'examen des grains ronds ou du moins arrondis des minéraux qu'on trouve dans le sable. Rarement la forme primitive est restée, en tant, par exemple, que les minéraux prismatiques forment des grains oblongs; les minéraux excessivement durs présentent seuls des facettes qui peuvent servir à là détermination de l'espèce. D'ordinaire on a affaire à des grains ronds plus épais que les plaques minces, et par là les couleurs de polarisation sont entièrement différentes de celles qu'on observe dans ces dernières. Ainsi, par exemple, les minéraux à double réfraction faible présenteront, à cause de leur épaisseur plus considérable, des couleurs beaucoup plus vives que celles qu'on aperçoit dans les plaques minces de roches. On peut déduire de là que sous presque tous les rapports la détermination juste des minéraux est beaucoup plus difficile quand on a affaire à des grains que quand il s'agit de l'examen des plaques minces.

Un moyen de diagnose très important dans ce genre de recherches, c'est la détermination de l'indice de réfraction. Comme l'on sait, le pouvoir réfractif des minéraux, importants au point de vue pétrographique, offre des divergences très considérables. Citons à ce sujet la différence notable entre le quartz ($n = 1,55$) et le rutile ($n = 2,76$). En général on peut admettre que les minéraux sont d'autant plus réfringents que leur poids spécifique est plus élevé, bien qu'il y ait plusieurs exceptions à cette règle, surtout quand les différences des densités sont petites. Ce n'est qu'en ces derniers temps qu'on a commencé à reconnaître la juste valeur de la connaissance de l'indice de réfraction dans les recherches micro-pétrographiques.

Si, par exemple, un cristal de zircon ($n = 2,52$) est incorporé dans le quartz ($n = 1,55$), il montrera une large zone

ombreuse à cause de la différence considérable de son indice de réfraction avec celui de la masse environnante, et en général toutes les inégalités de sa surface seront visibles; en ce cas son relief sera très prononcé. Si au contraire un cristal est situé dans un milieu, ayant un indice de réfraction presque égal à celui qui lui est propre, comme c'est le cas du feldspath inclus dans le quartz, les contours seront à peine visibles à la lumière ordinaire et on sera forcé d'appliquer la lumière polarisée pour distinguer les deux minéraux. Mais, tandis que ces différences des indices de réfraction n'ont qu'une valeur secondaire à cause de la variabilité des matières où les cristaux sont encaissés, c'est tout le contraire quand on les empreint dans des milieux ayant un indice de réfraction connu. Pour les minéraux faiblement réfringents, comme le quartz ($n = 1,55$), l'orthose ($n = 1,52$), la cordiérite ($n = 1,45$) etc., le baume de Canada solide est le milieu le plus préférable. Il est à peine possible d'y distinguer un grain de quartz inclore. Pour l'examen des minéraux plus réfringents il faut au contraire recourir aux liquides plus réfringents.

Le benzène a le même indice de réfraction que le baume de Canada (1,50). L'emploi de ce liquide est très commode, quand on veut examiner rapidement des grains de minéraux inconnus et qu'on ne veut pas prendre la peine d'en faire une préparation dans le baume de Canada; il est surtout désirable de suivre cette méthode, quand on veut encore employer les grains pour d'autres buts, par exemple dans une recherche microchimique. La circonstance qu'après la décantation du benzène les grains sont bientôt secs et purs, par suite de l'évaporation rapide du liquide adhérent, me fait préférer le benzène à tous les autres liquides proposés pour le même but, comme la glycérine, le pétrole etc. C'est pourquoi dans le cours de mes recherches sur la nature du sable des dunes, j'ai toujours commencé par examiner les grains dans un bain de benzène. A cet effet on n'a qu'à verser le liquide nommé sur les grains, étalés sur un verre

de montre et qu'à les examiner sous le microscope. Il est remarquable comment les différents grains deviennent transparents dans la liqueur, de sorte qu'on peut étudier à son aise les matières enclavées et la structure interne, qui auparavant étaient souvent à peu près imperceptibles.

Pour les minéraux plus réfringents, p. e. pour ceux dont l'indice de réfraction est de 1,7—1,8, le benzène n'est pas assez réfringent, et il faut recourir à d'autres liquides plus propres au but. On en connaît plusieurs, p. e. le sulfure de carbone (n = 1,63), la monobromonaphtaline (n = 1,66), le bromure d'arsenic (n = 1,78) etc. Cependant il vaut mieux employer les mêmes liqueurs pesantes qui ont servi à la séparation des minéraux d'après leur poids spécifique. En effet celles-ci ont presque toutes un indice de réfraction considérable, comme par exemple la solution concentrée de l'iodure mercuri-potassique (n = 1,73), de l'iodure mercuri-barytique (n = 1,77), l'iodure de méthylène (n = 1,74) etc. Je donne de beaucoup la préférence à ce dernier liquide et c'est pourquoi je l'ai toujours employé dans l'examen des minéraux plus réfringents. Tous les grains des minéraux, jusqu'au grenat (n = 1,77) inclus, y perdent leur relief. (Quand il s'agit d'examiner les grains plus légers, comme l'augite et la hornblende, on fait bien de mélanger l'iodure de méthylène avec un peu de benzène ou de xylène pour que les grains ne surnagent pas dans la liqueur).

Parmi les minéraux qu'on trouve dans le sable des dunes, il y en a deux qui sont si fortement réfringents qu'on aperçoit leur relief dans l'iodure de méthylène. Ce sont le zircon (n = 1,99) et le rutile (n = 2,76). Avec le zircon on réussit encore à éclaircir considérablement les grains et les cristaux, de sorte que l'on peut encore étudier les matières remarquables qui y sont enclavées. Les grains de rutile cependant, si excessivement réfringents, conservent toujours leurs larges ombres marginaux et leur surface opaque.

Afin d'éviter le désavantage de la trop grande épaisseur des grains, on les a souvent usés et ainsi réduits à des pla-

ques très minces. A cet effet il faut auparavant cémenter les grains par une substance très tenace afin que les grains ne s'usent pas entièrement. On a proposé d'employer comme telle un mélange d'oxyde de zinc et de silicate de potasse, l'alliage de Wood et même la colle ordinaire. Cependant c'est toujours une opération longue et pénible d'user les grains de cette manière; elle est peut être exécutable encore pour les grains de quartz, mais à peine pour les grains beaucoup plus durs de grenat et de spinelle. C'est pourquoi j'ai plutôt évité cette manière d'user les grains et j'y ai substitué une autre méthode qui me semble préférable; j'écrase les grains dans un mortier d'agate et j'étudie après les fragments qui en résultent. On fait bien de ne pas pousser trop loin cette division mécanique et d'avoir soin que le grain ne produise que quelques fragments; la réduction en poudre impalpable, comme on l'effectue pour le but d'une analyse chimique, doit être évitée; en effet cette poudre fine ne nous apprend peu ou rien, tandis que les fragments obtenus par la cassure des grains nous procurent des données très précieuses pour la détermination exacte des minéraux. En effet ceux-ci se fendillent en écailles si minces, qu'elles égalent à peu près en épaisseur les objets préparés des roches pour l'examen à l'aide du microscope ($^1/_{50}$—$^1/_{100}$ millimètre), et qu'elles montrent les couleurs de polarisation avec l'intensité connue. En outre les matières incluses et la structure cristalline sont beaucoup plus faciles à observer dans les fragments ténus que dans les grains épais. Mais l'avantage le plus important est que les minéraux clivables se divisent en fragments à faces planes, sur lesquelles nous pouvons beaucoup mieux étudier les propriétés optiques. Je n'ai qu'à citer le feldspath, la calcite et la hornblende qui sont tout de suite reconnaissables par cette division en fragments, tant à leur forme qu'à leur double réfraction considérable et aux angles d'extinction qu'on peut mesurer maintenant très exactement aux lamelles de clivage. Remarquons du reste que l'emploi d'un bain de benzène ou d'iodure de méthylène, pour augmenter

la transparence, a encore plus d'importance dans l'examen des petits fragments que dans celui des grains intacts.

Après une étude optique aussi complète que possible, tant des grains entiers que des fragments obtenus par l'écrasement, et après que par là j'avais réussi dans la plupart des cas à déterminer assez exactement la nature des minéraux, j'en fis encore — si c'était possible — un examen chimique. A mon regret je devais renoncer à exécuter une analyse quantitative et même qualitative complète, car il était impossible de rassembler les grains requis à l'état pur en quantité suffisante; d'un autre côté l'analyse chimique des produits mélangés etait trop peu décisif pour qu'il valût la peine d'y consacrer un temps précieux. Les réactions microchimiques sur quelques-unes des parties intégrantes chimiques étaient au contraire très à-propos. Dans la plupart des cas on pouvait avec quelque peine isoler sous le microscope ou sous la loupe un ou plusieurs grains d'un même minéral au moyen d'une aiguille à préparer, afin de les soumettre aux réactions chimiques caractéristiques. C'est ainsi que je réussis à constater la présence du potassium dans les grains d'orthose, le développement de l'acide carbonique dans les grains de calcite en les traitant par l'acide chlorhydrique, la présence de l'acide phosphorique dans les grains d'apatite de l'acide titanique dans les grains de rutile et d'ilmenite et de l'acide zirconique dans les grains de zircon.

Enfin il me faut encore mentionner l'extraction des grains fortement magnétiques de magnétite au moyen d'un faible aimant et des grains moins magnétiques de l'ilménite à l'aide d'un électro-aimant. Il ne me semble cependant pas désirable d'appliquer la méthode électro-magnétique de M. Fouqué à l'extraction des autres minéraux ferrifères, parce que pour ceux-ci la séparation d'après le poids spécifique est préférable.

Les procédés que je viens de décrire m'ont servi à déterminer aussi exactement que possible la plupart des minéraux qui se trouvent dans le sable des dunes.

---

§ 3. Description des minéraux.

Feldspath. Le sable des dunes contient en même temps le feldspath monoclinique (l'orthose) et le feldspath triclinique (le plagioclase).

Par malheur il est très difficile d'isoler les grains de plagioclase, parce que leur poids spécifique est à peu près le même que celui du quartz. En effet, comme l'on sait, les plagioclases sont des mélanges isomorphes d'albite (p. s. = 2,62) et d'anorthite (p. s. = 2,75), tandis que le quarz a une densité qui tient le milieu entre celle des deux minéraux nommés (p. s. = 2.65). Si, en outre, l'on prend en considération que les plagioclases très acides et très basiques sont relativement rares, on comprendra qu'on ne trouvera presque jamais des grains de ce minéral au delà des limites du poids spécifique qui embrassent le groupe du quartz.

Il en est tout autrement des feldspaths monocliniques. Ils sont faciles à isoler, parce que leur poids spécifique est relativement petit (2,56), de sorte qu'on pourrait les recueillir à part dans un groupe d'une densité de 2,50—2,60, où elles seraient cependant accompagnées encore de quelques grains de quartz.

Orthose. Les grains incolores d'orthose, isolés de la manière décrite ci-dessus, se distinguent des grains de quartz par leurs couleurs de polarisation moins vives et par un commencement d'altération qui manque rarement: ils montrent d'ordinaire les nuages si caractéristiques causés par les produits de décomposition blancs (le kaolin) qu'on ne trouve pas dans les grains limpides de quartz.

Un excellent moyen pour reconnaître l'orthose, c'est de constater par la voie chimique la présence du potassium qui y est contenu. A cet effet on peut dissoudre une certaine quantité de grains ayant une densité de 2,50—2,60, et démontrer la présence du potassium à l'état de chloroplatinate d'après la méthode usitée, ou mieux encore exécuter cet examen suivant la méthode microchimique sur quelques

grains d'orthose isolés. Après avoir séparé ceux-ci sous le microscope, on les réduit en poudre, on les dissout dans un peu d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique et on met le liquide en contact avec une goutte de solution d'acide chloroplatinique. La formation des octaèdres jaunes connus accuse un contenu assez élevé en potassium.

Le nombre de grains d'orthose dans le sable des dunes est assez considérable, et en tout cas beaucoup plus grand que celui des grains de plagioclase qu'on ne rencontre que rarement dans le groupe du quartz (bien qu'ils se trahissent tout de suite par leurs lamelles hémitropes). Cependant ce fait n'a rien qui doive nous étonner. Les roches primitives qui ont fourni les matériaux pour le sable des dunes néerlandaises sont principalement des gneiss et des mica-schistes, comme le démontrent positivement nombre de minéraux caractéristiques. Or, il est notoire que le feldspath qu'on trouve dans ces roches, c'est surtout l'orthose. Il est vrai que le plagioclase ne manque jamais totalement, mais la quantité en est minime, comparée à celle du feldspath potassique. La règle générale pétrographique, que les roches sont d'autant plus riches en potassium qu'elles sont plus riches en acide silicique, est encore valable pour les granits et les schistes cristallins, et se fait sentir de nouveau dans la constitution de leur détritus, le sable des dunes. La richesse en grains de quartz dans le sable des dunes hollandaises est donc en rapport génétique avec le potassium qu'on y trouve.

Microcline. Le feldspath potassique se trouve, comme l'on sait, à l'état de deux modifications différentes, l'orthose ordinaire monoclinique et la microline triclinique beaucoup plus rare. Cette modification découverte par M. Des-Cloizeaux fut d'abord considérée comme étant un minéral très rare, jusqu'à ce que l'examen microscopique des roches qui a trouvé une application si étendue dans ces derniers temps prouva, qu'elle se rencontre fréquemment dans les granits et les gneiss.

Ma microcline est facilement reconnaisable sous le mi-

croscope en lumière polarisée à son apparence quadrillée, causée par le croisement perpendiculaire de deux séries de lamelles hémitropes suivant deux lois différentes.

Le poids spécifique de la microcline égalant celui de l'orthose, il faut chercher ce minéral dans le groupe ayant une densité de 2.50—2.60; et en effet on en trouve de temps en temps les grains avec leur système de lamelles croisées.

Quelquefois on rencontre des grains présentant pour la moitié ces lamelles croisées, tandis que l'autre moitié ne montre que les lamelles simples (tout comme le plagioclase); ce sont des associations de microcline et d'albite, deux feldspaths qui s'accompagnent souvent.

Le fait que la présence de la microcline est presque toujours restreinte aux granits et aux gneiss, nous donne pour la première fois une des preuves nombreuses, que ce sont principalement ces roches dont dérive le sable des dunes hollandaises.

Plagioclase. Comme je l'ai déjà remarqué, on ne peut pas séparer les grains de plagioclase des grains de quartz, parce que leur poids spécifique est à peu près égal. Cependant leur présence dans le sable est incontestable et on les trouve en effet par ci par là, si l'on prend la peine d'examiner un grand nombre de préparations des grains du groupe 2,60—2,70 sous le microscope à la lumière polarisée.

Cependant le fait qu'on les reconnaît si facilement à leurs lamelles hémitropes et qu'en même temps on les rencontre si rarement parmi les grains de quartz, prouve que leur nombre est très resteint dans le sable des dunes; la cause de ce fait (en rapport avec la fréquence beaucoup plus considérable des grains d'orthose) a déjà été indiquée dans les pages précédentes.

Dans les deux groupes adjacents on rencontre de même parfois quelques grains de plagioclase qui probablement doivent leur poids spécifique plus ou moins élevé à des matières incluses.

Ce n'est qu'une seule fois que je réussis à trouver des fragments de plagioclase dans une portion de grains de quartz écrasés. Le clivage très prononcé les fit reconnaître tout de suite comme une espèce de feldspath. Les lamelles qui se montraient dans les grains avec des couleurs assez vives n'avaient maintenant qu'une teinte grisâtre pâle. L'angle d'extinction, égal aux deux côtés de la ligne de mâcle, était de 11° à 12°; le petit fragment de plagioclase appartenait donc à l'andésine ou au labradorite.

Cordiérite. La cordiérite est un silicate magnésico-aluminique ayant un poids spécifique égal à celui du quartz (2,6—2,7). Comme le minéral relativement rare doit donc se trouver parmi la grande masse de grains de quartz, ayant une densité de 2,60—2,70, on serait enclin à croire qu'il doit échapper à l'examen; mais, parce que quelques cordiérites contiennent du fer et en outre quelquefois de nombreuses inclusions pesantes, on rencontre quelques grains de ce minéral dans le groupe de la calcite (p. s. = 2,7—3,0). Une marque distinctive très remarquable de la cordiérite, c'est le contenu en aiguilles ou microlithes de sillimannite qu'on y trouve en grande quantité.

On la reconnaît même à ces microlithes prismatiques en cas qu'elle ne soit pas ou pas sensiblement dichroïtique, ce qui arrive souvent; car, quoiqu'on lui donne le nom de „dichroïte", il n'est pas moins vrai que ce ne sont que quelques variétés du minéral (probablement les plus riches en fer) qui sont dichroïtiques et montrent des teintes allant du bleu à l'absence de couleur. Comme l'on voit, les inclusions caractéristiques, l'indice de réfraction et la double réfraction faibles tous les deux, permettent de trouver encore plusieurs grains incolores de cordiérite dans le groupe dont la densité est de 2,7—3,0.

Quartz. Comme je l'ai déjà remarqué plusieurs fois, les grains de quartz forment la masse prépondérante du sable des dunes (90 à 95 p. ct.). Malgré la variété des matières qui y sont incluses, on peut les rassembler assez facilement

dans un groupe dont la densité est comprise entre 2,60 et 2,70 et qui en outre ne contient que quelques grains de plagioclase et de cordiérite.

Je n'ai pas l'intention de donner dans ce mémoire une description détaillée des variétés nombreuses du quartz qui se rencontrent dans le sable des dunes, parce que, outre les grains limpides qui en forment la masse principale, on trouve plusieurs grains opaques provenant des fragments de silex et de lydite qui se rencontrent si souvent dans le gravier néerlandais, et en outre des agrégats fibreux, sphérolitiques, de structure plus complexe.

Il me mènerait de même trop loin si je voulais décrire minutieusement toutes les substances minérales enclavées dans les grains de quartz. Seulement je ne puis passer sous silence le fait important suivant. Presque toutes les matières enclavées dans les grains de quartz prouvent que ceux-ci tirent leur origine de granit ou de schistes cristallins (gneiss, mica-schistes). Citons à ce sujet les liquides inclus (avec ou sans bulle de gaz mobile) qui traversent le quartz en traînées sinueuses; puis les aiguilles d'amphibole, les petites tablettes hexagonales de biotite, les lamelles de muscovite et de chlorite, les cristaux aciculaires de rutile etc. (On rencontre encore, en dehors des minéraux nommés, des prismes incolores d'apatite et des cristaux très réfringents de zircon — mais ceux-ci ne donnent aucune indication par rapport à l'origine des grains).

Par contre le sable des dunes est presque totalement exempt de cristaux de quartz, provenant des porphyres et des trachites quartzeux, et reconnaissables à leurs inclusions connues de magme trouble et de verre brunâtre, souvent à contours polyédriques („cristaux négatifs").

Calcite. Dans le groupe de minéraux d'une densité de 2,70—3,00, contenant des grains plus pesants que le quartz et moins pesants que les silicates ferrifères les plus légers (les hornblendes), on trouve, à côté du quartz souillé par

des inclusions, un grand nombre de grains d'un minéral incolore très réfringent.

Si l'on met les grains de ce groupe en contact avec l'acide chlorhydrique, on observe une forte effervescence. Le développement d'acide carbonique est causé en partie par des fragments de coquilles qu'on distingue déjà facilement à l'œil nu dans le sable des dunes. Il est remarquable que ces fragments de coquilles, de coraux etc., après avoir séjourné quelque temps dans la liqueur de Thoulet, prennent une couleur brune sous l'action de la solution mercurique. (Probablement cette coloration est l'effet de la formation d'un sel mercurique basique).

L'effervescence que nous venons de signaler est encore causée par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur les grains incolores mentionnés; on s'en convainc aisément à l'aide du microscope en observant un de ces grains au moment où on le met en contact avec l'acide chlorhydrique dilué. Il est donc bien certain qu'ils sont formés de calcite.

Dans l'introduction à ce mémoire j'ai déjà fixé l'attention sur le fait remarquable, qu'on rencontre dans le sable des dunes la calcite, un minéral peu dur (D = 3), facilement clivable et facilement soluble; en outre je me suis déjà prononcé sur la valeur de ce fait pour la détermination de l'origine de la calcite; je crois pouvoir indiquer avec une certitude assez grande comme telle le grand bassin de calcaire carbonifère belgique près de Liège et de Namur, traversé par la Meuse [1]).

Apatite. Le groupe des silicates ferrifères les plus légers (p. s = 3,0 – 3,3) contient nombre de grains incolores faiblement polarisants qui ressortent distinctement parmi les nom-

---

1) Il n'est pas difficile de réfuter l'opinion que les grains de calcite qu'on rencontre dans le sable des dunes seraient formés par la cristallisation de carbonate calcique extrait des coquilles; à cet effet on n'a qu'à considérer qu'un dépôt pareil de carbonate calcique cristallin aurait formé à coup sûr des croûtelettes autour des grains de sable, mais nullement des rhomboèdres isolés de calcite assez considérables.

breux grains de couleur brune ou verdâtre de hornblende, d'augite et de tourmaline.

Cette présence de l'apatite dans le sable des dunes n'a rien d'étonnant, si l'on prend en considération que le minéral en question se rencontre fréquemment dans toutes espèces de roches tant éruptives que formant des schistes cristallins; seulement on est accoutumé à le trouver sous la forme de prismes microscopiques très minces dans les diverses parties constituantes des roches; cependant il arrive assez souvent qu'il forme des grains beaucoup plus gros, ronds ou ovales et cette forme-ci est même une marque distinctive pour les apatites des schistes cristallins. Ainsi par exemple. M. Stelzner [1]) réussit dernièrement à séparer des granits et des gneiss de la Saxe des grains et des ovules d'apatite assez gros ($^1/_2$—1 millimètre en diamètre), et à en faire l'analyse. On n'a donc pas à s'étonner que l'apatite doit être assez fréquente dans le sable des dunes; on la rencontre, à cause de son poids spécifique élevé (3,2), dans le groupe de la hornblende (p. s. —3,0—3,3).

Afin de lever tout doute par rapport à leur nature, j'ai dissous quelques-uns de ces grains faiblement biréfringents sur un verre de montre dans l'acide azotique chaud. La solution donna avec le molybdate ammonique le précipité connu de petits cristaux réguliers jaunes. Une autre partie de la solution azotique produisit avec l'acide sulfurique des cristaux de gypse à extinction oblique. Ces réactions, constatant la présence de l'acide phosphorique et de la chaux dans le minéral, suffisent pour les caractériser comme de l'apatite.

Amphibole. Les grains d'amphibole sont si abondants dans le sable des dunes, qu'ils forment un des groupes principaux des minéraux qu'on y rencontre; leur séparation est d'autant plus facile que leur poids spécifique est situé entre 3,1 et 3,3, tandis que les augites sont plus pesantes. Les hornblendes les plus pesantes ont donc toujours une densité

---

1) Neues Jahrb. f. Miner. I. 265. (1889).

moins élevée que les augites les plus légères, de sorte que l'on ne rencontre que quelques grains de ce minéral dans le groupe de la hornblende. Celui-ci contient en outre plusieurs grains d'épidote, quelques tourmalines et les apatites que nous venons de citer.

Les grains d'amphibole consistent pour la plupart en hornblende brune ou verte; ils sont accompagnés de grains moins nombreux d'actinote vert pâle, de smaragdite bleu verdâtre et enfin de quelques grains très rares de glaucophane bleu indigo.

Hornblende. La hornblende proprement dite se recontre, comme l'on sait, dans les roches sous la forme de deux variétés différentes, savoir: la hornblende ordinaire, ayant presque toujours une teinte verte, et la hornblende basaltique colorée d'ordinaire en brun. Ces variétés paraissent toutes les deux à l'état de grains dans le sable des dunes et on les reconnaît aisément à leur polychroïsme excessivement intense.

La hornblende se comporte de la manière la plus caractéristique si l'on concasse les grains de ce minéral.

Les inclusions sont relativement rares dans la hornblende, et il arrive souvent que les lamelles obtenues par le clivage sont absolument pures et limpides; quelquefois cependant on y rencontre des prismes incolores fortement réfringents de zircon et de petits cristaux de titanite jaune brun pâle en forme de coin. Rarement je trouvai des hornblendes très riches en inclusions; en ce cas elles étaient fourrées de petites aiguilles d'apatite et contenaient des globules de matière vitreuse brune et des grains de minerais de fer.

L'actinote se distingue de la hornblende par sa teinte pâle (d'ordinaire vert pâle) et son dichroïsme faible, mais encore toujours très sensible. En cas que la couleur et par conséquent le dichroïsme des grains soient si faibles qu'on ne saurait les distinguer de ceux d'augite, il suffit de concasser le minéral; les lamelles de clivage (ayant souvent encore une structure fibreuse) se distinguent tout de suite des lamelles

irrégulières d'augite par leur angle d'extinction d'environ 15°.

Smaragdite. Sous le nom de smaragdite on comprend les variétés d'actinote qui possèdent une belle couleur vert émeraude; le sable des dunes en contient quelques grains qui souvent ont conservé leur structure fibreuse. Leur polychroïsme est d'ordinaire très sensible, mais leurs diverses teintes sont toujours des nuances de la couleur verte.

Glaucophane. Une rareté minéralogique et pétrographique bien remarquable, c'est la belle variété bleu indigo de l'amphibole, connue sous le nom de glaucophane, qui frappe tout d'abord et par sa couleur et par son polychroïsme très prononcé et excessivement remarquable (la teinte varie du bleu indigo jusqu'à l'absence presque absolue de couleur). A cause de sa rareté on ne réussit pas à le trouver toujours tout de suite dans les grains du groupe de la hornblende. Pour le trouver il faut passer en revue nombre de grains de ce minéral. Voici la manière la plus expéditive d'arriver au but: on met sur quelques verres de montre en nombre pas trop petit (10—20 par exemple) quelques grains du groupe de la hornblende, et on les examine vite au microscope. En tournant les grains au-dessus de polarisateur on distingue facilement ceux de glaucophane qui changent de bleu en incolore. On peut les conserver en les emboîtant dans le baume de Canada sur un porte-objet.

En concassant le minéral, on apprend bientôt par le clivage facile, par la direction du clivage en long et par l'angle d'extinction peu considérable par rapport à cette dernière, que c'est une variété d'amphibole.

Comme l'on sait, le glaucophane est un minéral considéré autrefois comme une rareté extraordinaire, mais reconnu de plus en plus fréquemment dans les roches, surtout dans les schistes cristallins („schistes à glaucophane"). Sa présence dans le sable des dunes donne une nouvelle preuve que cette variété de l'amphibole (remarquable d'ailleurs par son contenu considérable en sodium) est très répandue dans la nature.

Les grains de hornblende se rencontrant en si grande quantité dans le sable des dunes, voilà un fait auquel on ne se serait pas attendu à priori à cause de son clivage prismatique excessivement facile et de sa structure fibreuse (quelquefois apparente même dans les grains [1]). Mais cependant ces deux propriétés donnent lieu à la supposition que les grains d'amphibole, se rencontrant dans le sable des dunes, ne représentent qu'une faible partie de ceux qui étaient présents à l'origine dans le détritus des roches. En effet, comme cela ressort d'indications irréfutables, les roches primitives dont le sable des dunes tire son origine, sont avant tout les granits et les schistes cristallins. Dans ces roches, et dans celles qui sont de la même parenté (comme la diorite, la syenite, l'amphibolite, etc.), la hornblende est une partie constituante très importante, tandis que l'augite qu'on trouve sous la forme de grains en quantité presque égale à celle de la hornblende dans le sable des dunes, ne se rencontre que rarement dans ces sortes de roches. Si donc la hornblende, pendant le transport par l'eau, résistait aussi bien que l'augite à l'écrasement, on le trouverait sans doute plus abondamment dans le sable. Les grains de hornblende dans le sable des dunes sont donc à considérer, de même que les grains de feldspath, comme le faible reste d'une quantité beaucoup plus grande de ces minéraux, existant dans les temps antérieurs.

Tourmaline. Un des minéraux les plus importants et les plus frappants parmi les grains de sable des dunes, c'est la tourmaline. Quoiqu'elle ne forme, proprement dit, qu'une partie accessoire de la plupart des roches, sa grande dureté (D = 7—8), l'absence de clivages bien distincts et sa résistance contre l'influence des agents chimiques sont autant de causes pour qu'elle s'accumule dans les sables et y pa-

---

1) On aperçoit le mieux cette structure en mouillant les grains par un liquide beaucoup moins réfringent p. e. par de l'eau; la surface rugueuse des grains devient beaucoup plus facile à observer en ce cas.

raisse en quantité si considérable qu'on ne s'y serait nullement attendu [1]).

En rapport avec leur poids spécifique (3,0—3,3), on trouve les tourmalines surtout dans le groupe des amphiboles. On les reconnaît bientôt à leur couleur particulière brun violet, et à leur dichroïsme extraordinaire. En cas qu'il restât encore quelque doute si l'on a affaire à la hornblende ou à la tourmaline, il suffit de casser le minéral et d'en examiner les fragments. Les lamelles de clivage strictement rectilignes de la hornblende diffèrent entièrement des écailles irrégulières de la tourmaline. Surtout dans ces fragments le dichroïsme très considérable de la tourmaline, beaucoup plus fort que celui de l'amphibole, se montre clairement; les écailles minces de la tourmaline, tournées au-dessus du polarisateur, changent de couleur; leur teinte passe du brun pâle au violet foncé (couleur d'encre pâle).

Pyroxène. Les grains nombreux de pyroxène se rangent facilement, à cause de leur poids spécifique élevé (3,3—3,6), dans un groupe bien défini, où cependant ils sont accompagnés de plusieurs autres minéraux d'un poids spécifique égal, comme l'épidote, la titanite, etc.; on y rencontre aussi quelques amphiboles, grenats et tourmalines. Les pyroxènes cependant en forment la partie principale.

Augite. Pour la plus grande partie ces pyroxènes appartiennent à l'augite vert pâle monoclinique. On ne rencontre que rarement le pyroxène rhombique.

Parmi les augites monocliniques des roches, on distingue deux variétés, savoir: l'augite ordinaire de couleur vert bouteille qui se trouve sous la forme de prismes courts et épais et le diopside incolore ou vert pâle qui forme plutôt des prismes allongés. Il semble que les grains du sable des dunes appartiennent pour la plus grande partie à cette dernière variété; c'est ce qu'on déduirat au moins des

---

1) M. Wichmann (N. Jahrb. f. Min, 1880 II, p. 294) a déjà fixé l'attention sur la richesse en tourmaline de la plupart des sables.

couleurs ordinairement vert pâle des grains de pyroxène.

On rencontre en outre des augites d'autre couleur, par exemple jaune et brune; mais celles-ci sont beaucoup plus rares que les variétés d'une teinte vert pâle. Rarement j'observai des grains et des prismes arrondis, consistant en partie en augite verte et en partie en augite brune, les deux parties éteignant pourtant simultanément.

On serait peut-être tenté de confondre les augites jaunes avec l'épidote, mais la double réfraction beaucoup plus considérable de ce dernier, perceptible surtout dans les écailles minces, fournit un moyen facile de distinguer les deux minéraux. Les grains d'augite sont d'ordinaire pauvres en inclusions; rarement on y observe les aiguilles connues d'apatite, les grains opaques de minerais de fer et des gouttelettes de matière vitreuse.

Hypersthène. Comme je l'ai déjà remarqué, on n'observe que rarement un grain d'hypersthène distinctement polychroïque parmi les augites monocliniques nombreuses. Ces pyroxènes rhombiques se distinguent tout d'abord de l'augite et de la hornblende par la variation de couleur très sensible (allant du brun jusqu'au vert), tandis que la différence d'absorption est très faible.

En traitant de la hornblende j'ai déjà fixé l'attention sur le fait, que les grains d'augite résistent beaucoup mieux que le premier minéral à l'écrasement à cause de leur manque de clivages faciles, et que par conséquent ils représenteront une partie beaucoup plus considérable du minéral primitif que la hornblende. La fréquence apparemment anormale des rutiles et des zircons dans le sable des dunes, suite de leur résistance extraordinaire aux agents chimiques, s'observe donc de même, quoique à un moindre degré, dans les augites.

L'on sait, non seulement que ces minéraux se dissolvent

assez difficilement dans l'acide fluorhydrique, mais qu'ils offrent en outre beaucoup de résistance aux agents atmosphériques. Souvent on peut observer à la surface des roches augitifères, par exemple dans l'andésite ou dans le basalte, comment dans la croûte altérée les cristaux d'augite saillissent en guise de tumeurs dures à travers le magme et les feldspaths transformés en kaolin. Une grande partie des augites finit ainsi par arriver, sans qu'elles soient altérées, dans les débris des roches et dans le sable des rivières. Ce phénomène mérite surtout l'attention pour expliquer la richesse frappante en augites du sable des dunes hollandaises.

Il y a encore raison à se demander: quelle est l'origine de toutes ces augites? Une partie d'entre elles nous vient sans doute des basaltes nombreux qui traversent le terrain dévonien du Rhin. Mais à mon opinion cette partie n'est que peu considérable. La masse principale des grains d'augite dans le sable des dunes me parait être originaire des schistes cristallins. Cette opinion est fondée sur la pureté frappante des grains d'augite; en effet, tandis que les augites des roches éruptives (le basalte, l'andésite) nous fournissent d'ordinaire de nombreuses inclusions de verre et de magme, de pareilles augites impures sont relativement rares dans le sable des dunes. Il y a encore une autre circonstance qui me semble venir à l'appui de cette supposition, savoir le fait remarquable que la plupart des augites ont une teinte vert pâle et appartiennent donc, à vrai dire, plutôt au diopside qu'à l'augite ordinaire vert bouteille foncé, comme on la trouve dans les basaltes et dans les andésites.

Epidote. Dans le groupe des augites (et en partie dans le groupe des hornblendes) on rencontre de nombreux grains frappant l'oeil par leur vive couleur jaune citron. En dehors de cette teinte très caractéristique, leurs autres propriétés optiques, savoir leur indice de réfraction considérable, leur double réfraction notable et avant tout leur polychroïsme très marqué les font reconnaître pour des épidotes. D'après leur poids spécifique (3,3—3,5) ils appartiennent au

groupe des pyroxènes, où on les trouve en effet pour la plupart.

La dureté très considérable (D = 6 à 7), la résistance aux agents chimiques, font de l'épidote un des silicates les plus inaltérables, et, quoiqu'il ne joue d'ordinaire qu'un rôle secondaire dans les roches, c'est à cause des propriétés nommées qu'on rencontre néanmoins des grains d'épidote assez nombreux dans le sable des dunes.

La couleur des grains d'épidote est ordinairement le vert jaune clair, (vert citron, vert canari); elle est très caractéristique pour le minéral, d'autant plus que d'ordinaire elle va de pair avec un polychroïsme très prononcé (allant du vert jaune clair jusqu'à absence presque complète de couleur). Dès que l'épidote (qui est, comme l'on sait, un mélange isomorphe en diverses proportions d'un épidote ferrifère et d'un autre aluminifère) devient plus pauvre en fer et par conséquent plus pâle, les teintes deviennent jaune pâle ou vert pâle et en même temps le polychroïsme n' est que très faible.

Les épidotes sont très pauvres en inclusions; d'ordinaire ils sont d'une limpidité parfaite, comme on s'en convainc aisément en les transportant dans l'iodure de méthylène. Quelques rares fois j'observai une inclusion liquide à bulle de gaz, parfois aussi des plages incolores à double réfraction plus faible que celle de l'épidote (probablement de quartz). Quelquefois encore l'on rencontre comme inclusions des taches troubles indéfinissables — (probablement de feldspath altéré).

Il est encore à remarquer que presque tous les grains d'épidote sont composés d'un seul individu cristallin (ils éteignent totalement dans une position déterminée entre les deux nicols).

En rapport avec son origine, l'épidote est un des minéraux les plus importants du sable des dunes. Comme l'on sait, il n'est pas un minéral primitif des roches éruptives; la teneur en eau déjà serait en contradiction avec l'explication

de sa formation dans un magme fondu. Nonobstant cela, l'épidote se rencontre dans la plupart des roches éruptives qui n'ont subi qu'un commencement d'altération; c'est un minéral secondaire très caractéristique pour les diabases, les diorites et les andésites à amphibole.

Titanite. La titanite est un minéral si répandu dans plusieurs espèces de roches, surtout dans celles qui contiennent de la hornblende, qu'en regard de sa dureté (D = 5 à 6) et de sa résistance contre l'altération, il n'y a pas raison à s'étonner de sa présence dans le sable des dunes.

Cependant la titanite qui a d'ordinaire une couleur jaune ou brune dans les roches n'est pas facile à reconnaître parmi les grains de sable, parce qu'on rencontre dans le groupe du pyroxène, où on le trouve à cause de son poids spécifique élevé, un autre mineral brun, la staurotide, qui lui ressemble presque sous chaque rapport. Il va sans dire que la forme très caractéristique de coin aigu, par laquelle la titanite se distingue dans les plaques minces de roches, ne se retrouvera plus dans les grains arrondis. L'indice de réfraction des deux minéraux est très considérable, tous les deux sont polychroïques. La seule propriété dont on pourrait tirer parti pour distinguer les deux espèces, c'est la double réfraction. Tandis que les fragments de staurotide ont un pouvoir biréfringent très considérable (ils montrent des couleurs de polarisation très vives jusque dans les marges les plus ténues), la titanite ne polarise que faiblement (plus faiblement p. e. que l'augite).

Au moyen de cette différence on réussit en effet à trouver quelques grains de titanite jaune brun.

Sillimanite (*Fibrolithe*). Dans le groupe des amphiboles et des pyroxènes on rencontre de temps en temps des grains formés de fibres vivement polarisantes qu'on reconnaît tout de suite pour les grains de sillimannite fibreuse, minéral paraissant très fréquemment dans les gneiss et qu'on distingue sous le nom de fibrolithe à cause de sa structure fibreuse. Dans le gneiss et dans les schistes cristallins ils

forment des lentilles et des globules qui finissent par arriver dans le sable des rivières, et enfin dans le sable de mer à cause de leur dureté (D = 6 à 7) et de leur résistance à l'action chimique de l'atmosphère.

Olivine. Dans le groupe des pyroxènes on observe parfois quelques grains incolores ou jaune pâle remarquables qui, par leur relief prononcé et leur double réfraction considérable, donnent l'impression d'être des olivines. Afin de m'en assurer, je chauffai pendant quelque temps des grains du groupe pyroxénique avec de l'acide chlorhydrique concentré et, après les avoir lavés, je les traitai avec une solution de fuchsine. Par l'examen sous le microscope je pus me convaincre que quelques-uns d'entre les grains incolores fortement réfringents étaient décomposés par l'acide; en effet, il s'était séparé de la silice gélatineuse distinctement perceptible par l'absorption de la matière colorante rouge. Le minéral était donc sans doute de l'olivine.

Cette expérience est indispensable pour distinguer les grains d'olivine des grains d'épidote pâle qui ont une réfraction et une double réfraction presque égales.

Toutefois le nombre de ces grains d'olivine est toujours petit. Pour ce qui regarde leur origine, je crois qu'on ne la doit chercher que dans les basaltes qui traversent le terrain dévonien du Rhin. Probablement les boules assez grandes bien connues d'olivine dans les basaltes ont fourni une grande partie des grains de ce minéral dans le sable du Rhin, et par là dans les sables de mer hollandais.

Il est bien vrai que des schistes cristallins, contenant des olivines, se rencontrent de même parmi les roches primitives archaïques, p. e. parmi les gneiss et les schistes à hornblende en Scandinavie, mais ce sont des exceptions qui, à mon opinion, sont trop rares pour qu'on puisse expliquer par là la présence de l'olivine dans le sable des dunes; d'autant plus que l'olivine, à cause de sa tendance prononcée à s'altérer, ne peut pas être très ancienne et, par conséquent, n'a probablement subi qu'un trajet de courte durée, comme par

exemple celui des contrées du Rhin jusqu'à notre plage.

Qu'il me soit encore permis de fixer l'attention sur la dureté de minéral (D = 7) qui fait que les grains d'olivine offrent beaucoup de résistance à l'usure, et sur le poids spécifique (3,3—3,5) par lequel ils se rangent dans le groupe des pyroxènes.

Le fait frappant qu'un pareil silicate très enclin à l'altération, comme l'est l'olivine, se rencontre dans le sable, n'a rien qui doive nous étonner après y avoir rencontré des grains de calcite. Remarquons encore que, si un grain d'olivine conserve toujours sa surface lisse par le froissement contre d'autres grains dans le sable de rivière, la matière n'est pas si encline à s'altérer qu'en cas que la même olivine reste fixée dans la surface des roches, où la croûte désagrégée, absorbant avidement l'acide carbonique et l'eau, est un sol très favorable à la formation du serpentin.

Sous ce rapport on pourrait la comparer avec une pièce de fer qui, toujours polie par le froissement contre d'autres substances, diminue beaucoup moins que quand on l'abandonne à soi-même et ne prend aucune mesure pour arrêter la rouillure.

Grenat. Le grenat forme avec la hornblende et l'augite le minéral le plus fréquent parmi les grains du sable des dunes. Quand on éloigne, au moyen d'un liquide pesant d'un p. s. de 4,2, les grains plus légers, on retient un sable consistant presque exclusivement en des grains de grenat rouge pâle, contenant peu d'autres minéraux plus pesants, savoir le rutile, le zircon, et les minerais de fer.

Comme je l'ai déjà décrit dans les pages précédentes, on peut séparer ces derniers au moyen d'un mélange salin fondu, ayant un poids spécifique de 4,2, de sorte qu'on retient entre les limites 3,6 et 4,2 un groupe consistant presque entièrement en grains de grenat. Les minéraux qui y sont mélangés sont pour la plupart des spinelles incolores et des staurotides brunes.

Le grenat est facilement reconnaissable à sa couleur rouge

pâle et à l'absence de double réfraction. Les grains restent tout à fait obscurs, quand on les tourne entre deux nicols croisés.

(On pourrait seulement le confondre avec le spinelle incolore et également isotrope, mais celui-ci est presque toujours reconnaissable à sa forme d'octaèdres bien conservés par suite de leur dureté considérable (D = 8).

Très remarquable est encore l'indice de réfraction considérable (n = 1,78) du grenat, de sorte que les grains ont un relief très prononcé qui ne disparaît que dans l'iodure de méthylène; on fait donc bien d'étudier les grains de grenat dans ce liquide.

Pour ce qui regarde les inclusions, les grenats en sont tantôt entièrement exempts, tantôt ils en sont totalement remplis. On les observe le mieux dans l'iodure de méthylène, le grenat devenant entièrement limpide dans ce liquide. Les inclusions sont composées d'un verre brun, de magme trouble, de minces aiguilles brunes (du rutile), de prismes incolores d'apatite faiblement polarisants, de petits cristaux incolores de zircon fortement polarisants, de grains de minerai de fer, etc.

Quelquefois on rencontre des grenats traversés par de longues aiguilles incolores, ressemblant plutôt à l'actinote qu'à l'apatite. Parfois on observe en outre un arrangement tangential des inclusions dans le grenat, de sorte que les prismes inclus sont rangés parallèlement à la circonférence souvent encore sensiblement polygonale.

Comme l'on sait, le grenat forme des variétés très différentes; ce sont des mélanges isomorphes de différents silicates. Le grenat rouge pâle des mica-schistes consiste d'ordinaire en almandine (grenat ferreux). Il forme la plupart des grains de grenats qu'on trouve dans le sable des dunes. Le pyrope rouge foncé (grenat magnésique) n'y a pas été rencontré par moi; l'on sait, du reste, que cette variété se restreint plus spécialement aux terrains serpentiniques (comme ceux en Bohème), et ceux-ci ne sont pas traversés par les rivières que aboutissent en Néerlande.

Il est bien vrai que le sable contient quelques grenats extrêmement pâles (presque incolores), mais ceux-ci se rencontreront principalement dans le groupe des augites à cause de leur poids spécifique peu élevé (par suite du contenu très faible en fer). Probablement ils sont formés de grossulaire incolore (grenat calcique).

Encore plus rare est la mélanite brun foncé, presque noire (grenat ferrique); à cause de son poids spécifique élevé (allant jusqu'à 4,3) cette variété se trouvera surtout dans le groupe du rutile, et en effet on y rencontre des grains brun noirâtre dont les esquilles très ténues (car celles-ci seules deviennent assez translucides) trahissent indubitablement leur nature isotrope.

La dureté extraordinaire (D = 7), l'absence de clivages et la résistance aux agents chimiques permettent de concevoir, pourquoi le grenat qui tient une place si subordonnée dans les roches, s'accumule si considérablement dans le sable des dunes.

Staurotide. Dans les groupes des pyroxènes et des grenats on rencontre de nombreux grains et fragments irréguliers d'un minéral fortement polychroïque qui, par ses propriétés physiques, se fait connaître comme étant de la staurotide (surtout par son polychroïsme très prononcé). Tout doute à ce sujet se lève par la comparaison avec la véritable staurotide du St. Gothard.

La propriété que je viens de signaler caractérise à un haut degré les grains de staurotide; leur couleur brun foncé change en jaune pâle. La staurotide se distingue facilement des grains de hornblende également très polychroïtiques (mais offrant des différences d'absorption beaucoup plus considérables) par son poids spécifique beaucoup plus élevé (3,4—3,8), et surtout par l'irrégularité des fragments obtenus par l'écrasement.

En outre l'indice de réfraction considérable (n = 1,75) et la double réfraction assez forte servent à caractériser le minéral.

Disthène. La présence des grains nombreux de staurotide dans le sable de dunes nous fait présumer que le disthène, son compagnon constant dans les mica-schistes, y paraîtra de même.

On rencontre en effet dans le groupe des pyroxènes des grains incolores (ayant souvent encore leurs contours rectangulaires), montrant distinctement des traces de clivages parallèles, et parfois encore celles d'un second plan de clivage moins prononcé, perpendiculaire au premier. Les grains eux-mêmes sont plutôt des lamelles minces à angles arrondis que des globules rondes, comme les grains de la plupart des autres minéraux.

Je crois utile de fixer encore l'attention sur l'indice de réfraction considérable (n = 1,72), sur le poids spécifique très élevé pour un silicate (p. s. = 3,5—3,7) et sur la résistance contre les agents chimiques, propriétés par lesquelles se distingue le disthène, de sorte qu'il est remarquablement bien conservé à son état primitif.

Le disthène est encore, comme la staurotide, un des minéraux les plus caractéristiques pour les schistes cristallins; c'est surtout dans les mica-schistes qu'on le rencontre ordinairement. Sa présence dans le sable des dunes est une preuve convaincante à l'appui de l'origine archaïque des minéraux qui y paraissent.

Corindon. Dans le groupe des grenats on rencontre des grains incolores, troubles par quantité de matières incluses intransparentes, et que je crois pouvoir identifier seulement avec le corindon. Si l'on compare ces grains avec ceux de l'éméri commun, servant à l'usure des roches, on remarque tout d'abord leur grande ressemblance. Là où les inclusions sont moins fréquentes, la matière incolore du corindon apparaît distinctement; elle polarise (quoique avec des couleurs assez pâles) entre deux nicols croisés et se trahit par là assez vite parmi les grenats isotropes. (Il va sans dire qu'on ne confondra pas facilement les quelques zircons prismatiques du groupe des grenats avec les grains de corindon,

les premiers se distinguant par un pouvoir polarisant beaucoup plus considérable).

Une isolation des grains de corindon au moyen de l'acide fluorhydrique était à peine exécutable à cause de la résistance des grenats contre l'action décomposante de cet agent. Du reste, la ressemblance avec les grains d'éméri saute tellement aux yeux, qu'on ne saurait mettre en doute la présence du corindon dans le sable des dunes, d'autant plus que ce minéral appartient par son poids spécifique (3,9—4,0) au groupe des grenats et se rencontre souvent comme minéral accessoire dans les gneiss et dans les schistes cristallins, et est à peu près indestructible à cause de sa grande dureté (D = 9) et de sa résistance aux agents atmosphériques.

Spinelle. Parmi les grenats nombreux rouge clair on rencontre dans le groupe de ce minéral quelques octaèdres encore assez intacts, incolores ou brun pâle qui ne peuvent être que des spinelles, à juger d'après leur forme cristalline. La dureté excessive de ce minéral (D = 8) est la cause pourquoi la forme primitive a été si bien conservée; en effet, les arêtes et les sommets sont à peine arrondis.

C'est cette forme octaédrique si caractéristique pour le spinelle et manquant aux cristaux de grenat qui fournit un moyen excellent de distinguer les deux minéraux, ce qui n'est pas si facile, quand on veut recourir à d'autres moyens de recherche. En effet les deux espèces sont à peu près incolores, isotropes et en même temps très réfringentes. La séparation chimique par l'acide fluorhydrique ne mène pas facilement au but, parce que le grenat, comme le spinelle, n'est que très difficilement attaqué par cet acide.

Le spinelle incolore est presque toujours de l'aluminate magnésique pur ($Al_2 O_3$, $Mg O$). Les spinelles verts riches en fer (le pléonaste, l'hercynite) qui se rencontrent quelquefois dans les gneiss et dans les granulites [1]), n'ont pas été

---

1) Ainsi par exemple M. M. Kalkowsky (Zeitschr. d. d. geol. Geselsch. 1881, p. 533), réussit à séparer le spinelle vert des granulites saxonnes.

trouvés par moi parmi les grains de sable, ni dans le groupe des grenats, ni dans celui du rutile ou du zircon.

Parce que sa présence n'est pas exclusivement restreinte aux schistes cristallins (le spinelle incolore seul se trouve principalement dans les gneiss), et que d'autres roches, même les basaltes, peuvent contenir du spinelle, ce minéral très remarquable du sable des dunes (surtout par sa forme octaédrique très prononcée) n'a pas de valeur comme minéral caractéristique.

Rutile. Quand on transporte le groupe encore impur des grenats qui s'est déposé dans un liquide d'un poids spécifique de 3,6 dans une masse saline fondue d'une densité d'environ 4,2, l'on voit se former un dépôt assez maigre de grains consistant en rutile, en zircon et en minerais de fer.

Au début de ce mémoire j'ai déjà décrit comment il est nécessaire de fractionner une masse considérable de sable (par exemple 1 kilogramme) pour obtenir ces minéraux rares, mais très importants au point de vue minéralogique et chimique, en quantité quelque peu considérable.

Cette portion se laisse encore diviser, au moyen d'une masse saline d'une densité de 4,4, en deux autres groupes dont l'un contient surtout les rutiles et l'autre les zircons. Cependant ce groupe des rutiles contient encore les grenats les plus pesants et quelques zircons.

On serait peut-être tenté d'éliminer les grenats au moyen de l'acide fluorhydrique; cependant ils sont à peine attaqués par cet acide. On arrive mieux au but en les chauffant jusqu'au rouge blanc; par cette opération le grenat se fond et devient facilement attaquable par les acides. Cependant le moyen le plus propre pour séparer le rutile, c'est de trier sous le microscope, à l'aide d'une aiguille à préparer, ses grains facilement reconnaissables.

Le rutile, facilement reconnaissable à son poids spécifique élevé et ses propriétés optiques, trahit en outre sa nature par la réaction caractéristique du titane, réaction qui s'exé-

cute très facilement en dissolvant un petit grain isolé de rutile dans une perle de sel de phosphore à la flamme réductrice. La couleur violette caractéristique se manifeste alors bientôt.

La réaction, proposée par M. Schönn [1]) pour accuser la présence de l'acide titanique, est encore plus sensible. Quand on fond la poudre de rutile avec un peu d'hydrosulfate potassique, et quand on ajoute à la solution aqueuse de la masse fondue un peu de peroxyde d'hydrogène, on observe une coloration intense jaune brun, causée par la formation d'un peroxyde titanique, probablement de $Ti\,O_3$.

Enfin on peut encore mesurer la quantité considérable d'anhydride titanique dans le groupe du rutile en dosant le précipité considérable d'acide titanique qu'on obtient en faisant bouillir la solution diluée froide du produit, obtenu par la fusion de la poudre minérale avec l'hydrosulfate potassique.

Comme l'on sait, le rutile se présente dans les roches sous deux formes différentes, savoir : sous la forme d'aiguilles ténues (rutile secondaire) qu'on rencontre entre autres dans les schistes ardoisiers et sous celle de grains ronds assez volumineux de couleur brune (rutile primaire). Les grains de rutile du sable des dunes appartiennent sans exception à cette dernière variété [2]). La forme arrondie de ces grains doit, en ce cas, être considérée comme primitive et non pas comme produite par usure. Les rutiles prismatiques ne sont que très rares; ils éteignent toujours en long.

Je veux encore remarquer que la seconde modification de l'anhydride titanique, l'anatase, quoique se trouvant très souvent dans plusieurs espèces de roches, ne peut s'at-

---

1) Zeitschrift für analytische Chemie. 1876. IX, p. 41.

2) Pendant quelque temps on a pris ces grains bruns caractéristiques, paraissant dans les éclogites, pour des zircons rouges (des hyacinthes), jusqu'à ce que des recherches ultérieures menèrent au résultat que c'étaient des rutiles. L'examen exécuté par moi sur le sable des dunes donna un résultat analogue; en effet tous les grains bruns appartenaient au rutile plus léger et tous les grains incolores ou jaune pâle au zircon plus pesant.

tendre dans le sable des dunes à cause de sa forme subtile (ses cristaux sont d'ordinaire des tablettes minces).

Zircon. Un des minéraux du sable des dunes les plus importants au point de vue chimique et minéralogique, c'est le zircon qui forme des grains ou plutôt des cristaux; car, tandis que presque tous les minéraux ont été fortement roulés pendant le transport dans l'eau, de sorte que leurs facettes ont disparu et leurs arêtes ont été arrondies, le zircon, par sa dureté considérable (D = 7 à 8), a d'ordinaire conservé sa forme primitive et se présente encore sous l'aspect de cristaux magnifiques, riches en facettes. Sous ce rapport les prismes de zircon constituent avec les octaèdres du spinelle et du fer oxydulé les seuls cristaux bien conservés dans le sable.

J'ai déjà traité auparavant de l'emploi des masses salines fondues pesantes pour la séparation facile du zircon (p. s. = 4,4—4,8), d'une part du rutile plus léger et d'autre part du minerai de fer plus pesant; je rappelle seulement que cette dernière séparation m'a réussi souvent mieux par la voie électromagnétique.

Si au début on opère avec une quantité considérable de sable, 1 kilogramme par exemple, on obtient un grand nombre de ces cristaux de zircon incolores, riches en facettes et montrant les corps remarquables qui y sont enclavés.

Les zircons sont presque toujours incolores; cependant on en rencontre parfois qui ont une teinte jaune pâle, sans que celle-ci atteigne la nuance brun foncé du rutile.

Un phénomène très remarquable qui se présente dans quelques zircons, c'est leur structure encapuchonnée; des couches concentriques très minces de zircon (quelquefois séparées par une pellicule ténue de matière vitreuse) se sont superposées. Ce sont surtout les zircons jaune pâle qui montrent cette structure à zones d'accroissement.

Ce qui est très remarquable et caractéristique pour le zircon, c'est la richesse en inclusions par laquelle ce minéral

se distingue du rutile, ordinairement très pur et limpide. Elles sont si nombreuses que le zircon en est souvent entièrement rempli.

Ce sont surtout des gouttelettes fréquentes, de dimension et de forme très différentes d'une matière vitreuse incolore ou brun pâle. Souvent on observe encore à leur intérieur la bulle d'air (ou de gaz), d'un volume parfois très considérable. La substance vitreuse est d'ordinaire limpide, mais quelquefois elle est décidément trouble (dévitrifiée). Cette présence d'inclusions hyalines nombreuses dans les zircons, et surtout dans ceux qui tirent leur origine des granits et des gneiss, est un phénomène encore problématique qui semble être en désaccord avec la théorie généralement acceptée concernant l'origine de ces roches.

D'autres inclusions qui ne manquent jamais, sont des prismes incolores qui parfois traversent le zircon en tout sens. Sans doute ils consistent en apatite; à quelques-uns de ces cristaux on peut observer distinctement le prisme hexagonal à terminaison pyramidale. Il est très remarquable de voir comment ces prismes d'apatite traversent les gouttes vitreuses, ou comment ces dernières y adhèrent en forme de poches.

Outre ces prismes incolores on observe des aiguilles minces, de couleur brun pâle qui probablement consistent en rutile; quelquefois on rencontre en outre des grains épais rouge brun de rutile.

Quoique la détermination de ces cristaux, comme étant du zircon, laisse à peine quelque doute à cause de leurs propriétés optiques, leur poids spécifique élevé et leurs formes magnifiques, la réaction pour indiquer la présence de l'acide zirconique est si simple, qu'il ne faut pas la négliger. On n'a qu'à fondre un peu de zircon finement pulvérisé avec un peu de carbonate sodique sur une lame de platine et d'extraire la masse fondue par l'acide chlorhydrique dilué. Les lamelles hexagonales extrêmement petites qui se séparent en même temps que les flocons d'acide silicique hydraté

consistent en anhydride zirconique ($Zr O_2$) qui dans ce cas est isomorphe avec la tridymite, cristallisant de même sous la forme de lamelles hexagonales.

Comme l'on sait, le zircon et le rutile sont des minéraux dont la présence dans toutes sortes de roches a été démontrée par les belles recherches pétrographiques de date récente. On est parvenu principalement à ce résultat remarquable après qu'on a commencé à examiner non seulement, comme auparavant, les plaques minces des roches, mais en outre leur poudre obtenu par l'écrasement. On obtient encore de meilleurs résultats si l'on examine, comme le fait M. Trürach [1]), non seulement les roches intactes, mais encore, et surtout, leurs produits d'altération. Dans le granit et dans le porphyre changés en une masse blanche kaolinique, le zircon (comme le rutile) est resté totalement inaltéré; on peut l'obtenir sous forme de cristaux magnifiques d'une netteté parfaite, en soumettant la matière argileuse à un lavage approprié, en fractionnant le résidu dans une liqueur pesante et en l'attaquant par l'acide fluorhydrique.

Magnétite. Ce minerai est facile à séparer de la petite quantité des minéraux les plus pesants qui se sont déposés du sable des dunes dans une masse saline fondue d'un poids spécifique de 4,8. Ces grains de minerai de fer consistent pour une partie en fer oxydulé fortement magnétique, pour une autre en fer titané beaucoup moins magnétique. La séparation des deux espèces se fait le mieux par un aimant faible qui est entouré d'une enveloppe de papier mince, afin d'empêcher l'adhérence des grains de magnétite à l'aimant même. La magnétite, obtenue de la sorte, se présente sous le microscope à la lumière incidente sous la forme de grains qui brillent d'un éclat métallique. Parmi ceux-ci on rencontre encore de nombreux octaèdres assez bien conservés

---

1) Ueber das Vorkommen mikroskopischer Zirkone und Titanminerale in den Gesteinen. Würzburg, 1884.

dont les facettes triangulaires ont un éclat considérable. Ce fait n'a rien qui doive nous étonner, si nous prenons en considération la dureté de la magnétite (D = 6 à 7). Quelquefois on observe encore, comme troncature des arêtes de l'octaèdre, le dodécaèdre rhomboïdal ∞ 0 qui, quoique rarement, se présente aussi à l'état isolé et, en ce cas, est facilement reconnaissable à ses facettes en losange. Aux cristaux brisés on peut en outre observer très bien la cassure conchoïdale du fer oxydulé.

La magnétite n'est pas de l'oxyde ferro-ferrique tout pur, car il a un contenu très perceptible en acide titanique. Ce dernier existe dans les octaèdres de magnétite — probablement en mélange isomorphe avec le fer oxydulé — à l'état de titanate ferreux ($Ti\ O_4\ Fe_2$), et peut être facilement indiqué en fondant le fer oxydulé avec l'hydrosulfate potassique et en faisant bouillir la solution aqueuse diluée de la masse fondue.

La quantité de magnétite qu'on peut isoler du sable des dunes, soit par l'emploi des liquides pesants, soit à l'aide d'un aimant, n'est que peu considérable (à peu près 0,05 p. ct. de la masse totale). Ce fait mérite l'attention, parce que le fer oxydulé est un des minéraux qui déterminent surtout le caractère du sable. Ainsi par exemple, les sables de Java, tant ceux des rivières que ceux de la mer, contiennent de grandes quantités de magnétite facilement reconnaissable à l'oeil nu. Toutes les roches quelque peu basiques, tant les roches éruptives (comme les basaltes, les andésites, les diabases, les diorites, etc.) que les schistes cristallins (comme les schistes chloritiques, les amphibolites, etc.), fournissent une quantité assez considérable de magnétite dans leur détritus altéré. La présence d'un grand nombre de minéraux a déjà rendu probable que le sable des dunes doit son origine aux roches primitives cristallines; la quantité excessivement petite de magnétite nous apprend en outre, que ce sont surtout celles qui sont pauvres en fer et riches en silice (c'est-à-dire les granits, les gneiss et les mica-schistes) qui

nous ont fourni les matériaux pour le sable des dunes [1]).

Fer titané. Comme je l'ai déjà remarqué, les grains de minerai de fer dans le sable des dunes sont composés en partie de fer oxydulé très magnétique, mais pour une autre partie de fer titané beaucoup moins magnétique. Ce dernier n'est donc pas attiré par un aimant en acier, mais seulement par un électro-aimant assez fort. Cette séparation cependant n'est pas très rigoureuse, parce que, surtout parmi les grains de fer oxydulé titanifère, il y en a qui diffèrent considérablement en force magnétique.

Le fer titané du sable des dunes s'y rencontre en proportion environ égale à celle du fer oxydulé fortement attiré par l'aimant. On peut constater la présence d'un contenu assez considérable en acide titanique suivant la méthode indiquée auparavant.

Le fer titané (l'ilménite) est hexagonal et se présente, soit sous la forme des tablettes minces bien connues dont les sections transversales dans les plaques minces des roches fournissent des bandes noires, soit sous la forme de rhomboèdres (analogue au fer oligiste). Il se comprend que ce sont surtout ces derniers cristaux plus épais qui se sont

---

1) Parce qu'on serait tenté d'attribuer la pauvreté des sables en magnétite à une élimination par dissolution ou par oxydation du composé $Fe_3 O_4$, je veux encore remarquer ici que le fer oxydulé résiste fortement à l'altération chimique. Tandis que dans les basaltes ou dans les andésites altérés presque toutes les parties constituantes sont décomposées, on rencontre encore les octaèdres nettement conservés de magnétite dans l'argile rouge produite par l'altération de ces roches. Si un courant d'eau traverse ces argiles, les octaèdres se rassemblent quelque part et éveillent bientôt l'attention par leur éclat. J'ai souvent pu observer ce phénomène dans les terrains volcaniques de l'île de Java. — On peut encore donner une explication chimique de la conservation remarquable des magnétites. Le fer oxydulé est un spinelle aussi bien que le composé $Al_2 O_3, Mg O$ et résiste, comme tel, énergiquement à l'influence des agents chimiques (ainsi, par exemple, les silicates aluminiques, comme le feldspath et les silicates de fer, comme l'olivine, se décomposent facilement, tandis que le spinelle et la magnétite restent inaltérés).

conservés dans le sable des dunes, parce que les tables minces auront été brisées par suite de leur forme délicate.

Il me reste encore à dire que je n'ai pas rencontré parmi les minerais de fer le fer chromé; je n'ai jamais pu obtenir une réaction assez convaincante du chrome, ce qui n'empêche pas cependant la possibilité que quelques grains du minéral nommé soient dispersés parmi les grains du fer titané.

Comme le résultat le plus remarquable de la recherche dont je viens de communiquer les détails — résultat confirmé par de nombreux arguments concordants — je crois devoir signaler celui-ci: que les minéraux qui se rencontrent sous la forme de grains dans le sable des dunes néerlandaises tirent pour la plupart leur origine des couches cristallines les plus anciennes de la terre; c'est-à-dire des roches primitives du terrain archaïque, et surtout de celles qui sont riches en silice, de sorte qu'on peut signaler les granits, les gneiss et les mica-schistes comme les roches primitives qui ont fourni la plupart des minéraux du sable des dunes.

En faveur de cette thèse on peut alléguer les inclusions du quartz, la richesse du sable en orthose et sa pauvreté en plagioclase, le faible contenu en magnétite, mais surtout la présence de minéraux typiques pour les gneiss et les mica-schistes, c'ést-à-dire a cordiérite, la staurotide, le disthène, la sillimanite et le grenat.

---

§ 4. Remarques sur une analyse chimique du sable des dunes.

Dans les pages précédentes j'ai décrit une méthode de séparation mécanique des minéraux paraissant dans le sable

des dunes la Néerlande, et donné une description détaillée des différentes espèces que j'y ai rencontrées.

Je me propose maintenant de compléter mes recherches en considérant le problème d'un point de vue purement chimique, en indiquant quels résultats sont à atteindre par un examen chimique judicieux du sable et sous quels rapports l'analyse chimique au contraire restera toujours en défaut.

La partie prépondérante du sable des dunes néerlandaises est toujours formée par la silice (SiO_2). En effet, non seulement, comme nous l'avons constaté, le quartz forme la majeure partie (environ 90 à 95 p. c.) des minéraux paraissant dans ces sables, mais les autres minéraux sont pour la plupart des silicates, contenant de 30 à 50 p. c. de SiO_2. Si donc on voulait faire l'analyse du sable en opérant sur des quantités comme on en emploie d'ordinaire dans les analyses chimiques des silicates (environ 1 gramme), sans exécuter un triage préalable des différents groupes de minéraux, on ne pourrait déterminer avec une exactitude suffisante les parties constituantes basiques du sable, celles-ci ne représentant qu'à peine un ou deux centièmes de la masse totale.

C'est pourquoi je crois pouvoir recommander pour l'analyse chimique du sable des dunes néerlandaises, et en général pour l'analyse des diverses espèces de sable, la méthode que je vais décrire et qui se base sur une séparation fractionnée des différents minéraux selon leur poids spécifique, et sur une analyse quantitative des diverses portions obtenues par ce triage.

Avant tout il faut que j'insiste sur le fait qu'il est impossible d'atteindre l'idéal d'une analyse quantitative pareille. Celui-ci comporterait la possibilité d'isoler les grains de chaque minéral dans un groupe spécial, de sorte qu'on obtiendrait p. ex. un groupe formé entièrement de grains d'augite, un autre consistant uniquement en grenats et de sorte qu'on pourrait, après les pesées de ces diverses por-

tions, les soumettre chacun pour soi à l'analyse quantitative. Il va sans dire qu'il serait impraticable de trier sous le microscope à l'aide d'une aiguille à préparer grain pour grains les minéraux mélangés; en effet on serait obligé, afin d'obtenir une quantité suffisante pour l'analyse, de sacrifier à ce mode de triage un espace de temps beaucoup trop considérable.

Nous devons donc nous borner à analyser les portions obtenues dans les diverses liqueurs pesantes. Cependant cette séparation selon les poids spécifiques ne nous fournit pas des groupes formés d'espèces minérales pures. Ceci ne serait possible qu'en cas que les minéraux des grains fussent eux-mêmes parfaitement purs, et qu'ils présentassent en outre de différences de densité assez marquées par rapport aux autres minéraux qui les accompagnent. Toutes deux ces conditions ne sont pas remplies, comme je l'ai déjà exposé dans les pages précédentes. La fréquence de mélanges isomorphes de silicates pesants (riches en fer) et légers (pauvres en fer) et surtout les matières enclavées (des gouttelettes vitreuses, des aiguilles d'apatite, des grains de mineral de fer etc.) dans les différents minéraux ont pour effet de s'emboîter pour ainsi dire et n'offrent pas de limites de densité bien précises. Cela n'empêche pas cependant que, bien que l'idéal signalé (celui de pouvoir indiquer la quantité relative et la composition chimique de chaque minéral spécial) ne puisse jamais se réaliser, nous pourrons cependant, par l'analyse spéciale des différentes portions séparées selon le poids spécifique, avancer beaucoup plus loin, quant à la connaissance chimique du sable des dunes, que par l'analyse directe du sable brut [1]).

---

1) En termes généraux le but que je me suis proposé par la combinaison de ces séparations mécaniques et de ces analyses chimiques pourrait se formuler ainsi: ôter à une analyse du sable des dunes le caractère d'une détermination minutieuse des quantités très exiguës des matières étrangères (c'est-à-dire ne consistant pas en SiO_2), détermination qui, malgré toutes les précautions possibles, mène néanmoins à des

A propos de ces analyses spéciales je me permets de faire quelques observations concernant les corps chimiques les plus importants et leurs modes de dosage.

Remarquons d'abord que pour une recherche chimique détaillée on peut conserver la même division en groupes que j'ai donnée pour une séparation purement minéralogique. D'autres divisions avec d'autres limites de densité sont peu recommandables, parce qu'elles sont probablement moins caractéristiques. D'autre part on peut toujours, quand il s'agit de déterminer seulement la quantité d'une seule substance chimique dans le sable des dunes (p. ex. l'acide titanique), réunir les groupes dont cette substance forme une partie constituante (ainsi dans notre cas les minéraux titanifères) et soumettre le mélange à l'analyse.

Des changements dans le système de séparation selon le poids spécifique ne seraient admissibles, à mon avis, que si nous réussissions à trouver de nouvelles liqueurs pesantes offrant de grands avantages en comparaison de celles dont je me suis servi. Si, par exemple, on pourrait trouver un liquide transparent d'une composition constante, ayant une densité d'environ 4,0 à la température ordinaire, un tel liquide offrirait un avantage si immense pour la méthode de séparation mentionnée, qu'on ne tarderait pas à s'en servir. — Quoique ce serait sans doute très inconsidéré de nier la possibilité d'une pareille trouvaille, je crois cepen-

---

erreurs considérables justement à cause de la quantité minime de ces matières; — d'autre part: substituer à une seule analyse totale du sable brut plusieurs analyses des différents groupes de minéraux qu'il contient, dans lesquelles on pourrait se contenter d'une exactitude pour ainsi dire «normale", c-à-d. ne dépassant pas le degré d'exactitude des analyses quantitatives ordinaires. Remarquons, par rapport à notre cas spécial, qu'il y a ici une circonstance favorable par rapport au labeur attaché à la recherche, savoir que dans les quatre analyses à faire des silicates triés, il n'est pas nécessaire de doser les alcalis (ces silicates n'en contenant que tout au plus des traces), de sorte qu'on pourra se borner à les décomposer par la fusion avec le carbonate sodico-potassique et éviter ainsi l'attaque pas l'acide fluorhydrique.

dant, d'après l'insuccès de mes nombreuses tentatives à ce point, pouvoir prétendre, qu'on ne réussira pas facilement à préparer un liquide des qualités requises et que, provisoirement, on sera obligé de s'en tenir aux liqueurs pesantes déjà connues.

Les parties constituantes du sable des dunes les plus importantes à un point de vue chimique et déterminables sans trop de peine sont surtout les suivantes:

1°. La potasse (K_2O). La quantité de ce corps se détermine avec une grande exactitude à l'état de chloroplatinate potassique; sa présence dans le sable est très importante à un point de vue agronomique. La potasse se trouve presque entièrement dans le groupe le plus léger (p. s. = 2,50—2,60), celui de l'orthose. Comme je l'ai déjà remarqué, ce groupe ne consiste pas entièrement, et même pas principalement, en grains de feldspath potassifère; en effet ceux-ci accompagnent en quantité relativement petite les nombreux grains de quartz ayant un poids spécifique inférieur à celui du quartz compact à cause des inclusions plus légères liquides ou gazeuses. Le groupe ainsi nommé „de l'orthose" ne contiendra donc probablement tout au plus que quelques centièmes de K_2O à côté d'une très grande quantité de SiO_2. La potasse se détermine assez facilement, en décomposant par les acides fluorhydrique et chlorhydrique une quantité pas trop petite des grains du groupe nommé réduits en poudre fine, et en précipitant la potasse par l'acide chloroplatinique. Quant à une analyse complète du groupe, elle n'offrira que peu d'intérêt, ses grains consistant presque exclusivement en orthose et en quartz; on pourrait tout au plus se borner à la détermination de l'alumine, appartenant à l'orthose, dont la quantité en centièmes est environ égale à celle de la potasse.

2°. Le quartz, représentant le minéral le plus considérable par rapport au poids absolu (le grand groupe du quartz forme à peu près 85 p. c. du sable des dunes). A vrai dire on peut se passer de l'analyse de ce groupe; en

effet on trouvera qu'il contient environ 99 p. c. de SiO_2 et des traces seulement de Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO et d'alcali, tirant leur origine des diverses matières incluses dans les grains de quartz (comme des aiguilles d'amphibole, des écailles de mica, de petits cristaux de grenat, des grains de minerai de fer etc.) dont la présence se révèle par l'inspection sous le microscope. Mais, les limites de densité du grand groupe du quartz étant très étroites (la densité du quartz pur = 2,65, les limites du groupe sont 2,60 et 2,70), ces matières étrangères ne formeront qu'une partie très minime du total et la recherche chimique devra se borner à en constater les traces. On pourrait supposer que l'écrasement des grains de quartz et le triage du produit obtenu dans un liquide pesant mènerait à la séparations des impuretés (d'ordinaire plus pesantes que le quartz); mais n'oublions pas que ces impuretés sont extrêmement ténues et que, pour les mettre à découvert par l'écrasement, il faudrait réduire le quartz à une poudre impalpable, et, comme le je sais par expérience, une séparation d'une telle poudre dans un liquide pesant est impraticable; en effet, en appliquant cette méthode, on observe des phénomènes analogues à la suspension prolongée de particules de limon dans l'eau, de sorte que la séparation d'après le poids spécifique, si facile à exécuter avec les grains de sable, n'est que très défectueuse quand il s'agit de la même matière en poudre ténue [1]).

Un minéral important, qu'on ne peut analyser à cause de

---

1) Je veux remarquer ici que, pour la même raison, la séparation à l'aide des liquides pesants, comme je l'ai exécutée pour les sables, est inexécutable pour les argiles. A cause de la petitesse des divers individus minéraux des argiles, une séparation pareille mènerait probablement à une divison en groupes extrêmement capricieuse et inconséquente. Le peu de sable, contenu dans l'argile, peut, au contraire, être isolé par lévigation dans l'eau d'après la méthode ordinaire et peut être soumis après à une analyse mécanique à l'aide de liquides pesants. Pour la partie argileuse elle-même des limons, cette méthode est, comme nous venons de le dire, sans aucune valeur.

sa présence dans le groupe du quartz, c'est le plagioclase. Comme je l'ai déjà remarqué au § 2, j'ai maintes fois réussi à constater la présence de quelques grains de feldspath triclinique parmi les nombreux grains de quartz en les reconnaissant à leurs stries caractéristiques, mais il est impossible d'en amasser les grains jusqu'à ce qu'on en ait obtenu une quantité suffisante pour l'analyse, et par conséquent il est de même impraticable de doser la quantité de Na_2O contenue dans le sable des dunes (quantité, du reste, sans doute beaucoup inférieure à la teneur en K_2O, déjà assez petite).

La même remarque est applicable à la détermination de la teneur du sable en cordiérite ($Mg_2(Al_2)_2 Si_5 O_{18}$) dont les grains ne se trouvent que très rarement parmi la quantité énorme de grains de quartz. A ce sujet je me permets de fixer de nouveau l'attention sur la supériorité de la méthode optique qui permet de reconnaître facilement et sûrement les grains d'un tel minéral, quelque rares qu'ils soient, tandis que la recherche par la voie chimique en ces cas reste entièrement en défaut.

3°. L'acide phosphorique (P_2O_5). Il est notoire que ce corps est, comme la potasse, une substance de haute importance à un point de vue agronomique. Le dosage en est heureusement facile à exécuter avec l'exactitude désirable, vu que les grains d'apatite se trouvent en total dans le groupe de la hornblende (p. s. = 3,0—3,3). On n'a donc qu'à bouillir une quantité pas trop petite (p. ex. 5 grammes) des grains appartenant à ce groupe avec de l'acide azotique concentré et de précipiter la liqueur filtrée acide par le molybdate ammonique, de dissoudre après un repos de 24 heures le précipité dans l'ammoniaque, de précipiter de nouveau avec le chlorure magnésique additionné de chlorure ammonique et de peser le pyrophosphate magnésique obtenu par la calcination du phosphate magnésico-ammonique formé. Il va sans dire que la teneur du sable en acide phosphorique est peu considérable. — Quand il s'agit seulement de

déceler la présence de ce composé dans le sable, sans en faire le dosage, on pourra, comme je l'ai indiqué ailleurs, isoler quelques grains d'apatite facilement reconnaissables à leur faible double réfraction parmi les minéraux appartenant au groupe de la hornblende, les dissoudre dans une goutte d'acide azotique et observer sous le microscope, après l'addition de molybdate ammonique, la formation caractéristique des dodécaèdres rhomboïdaux isotropes de couleur jaune consistant en phosphomolybdate ammonique.

Le plupart des apatites dans la nature appartenant aux apatites fluorifères ($Ca_3 P_2 O_8 + {}^1/_3 Ca Fl_2$), il n'y a pas à douter de la présence du fluor dans le sable des dunes. La quantité cependant en est si minime que je n'ai même pas pu déceler sa présence avec sûreté selon la méthode qualitative. Elle ne monte que jusqu'à ${}^1/_{10}$ de la teneur en acide phosphorique et ne paraîtrait donc dans le sable que pour 0.0005 p. c., teneur impossible à indiquer par la voie chimique. Il est encore à remarquer que cette teneur en fluor du sable des dunes ne doit pas du tout être attribué à la présence de la fluorine $Ca Fl_2$; ce minéral, abondant mais localisé çà et là en filons peu nombreux dans les roches, est beaucoup trop rare en comparaison de l'apatite très répandue dans presque toutes les roches éruptives et cristallines, pour qu'on puisse attribuer une teneur en fluor dans le sable à la présence de la fluorine.

4°. Le carbonate calcique. ($Ca C O_3$). La détermination chimique de ce corps est bien la plus facile et la plus exacte comparée à celle des autres parties constituantes du sable des dunes. Le carbonate calcique est contenu assez complètement dans le groupe de la calcite (p. s. = 2,7 — 3,0) et il suffit donc d'extraire ce groupe avec de l'acide chlorhydrique dilué froid; mais, comme le grand groupe adjacent du quartz (p. s. = 2,6 — 2,7) peut contenir encore une très petite quantité de carbonate calcique, on fera bien de digérer une fois ce groupe de quartz par une quantité abondante d'acide chlorhydrique dilué, ce qui peut se faire assez rapi-

dement. Un traitement pareil du groupe adjacent plus pesant, celui de la hornblende (3,0 — 3,3), peut, au contraire, être considéré comme superflu [1]).

Comme nous l'avons déjà démontré, le carbonate calcique se rencontre dans le sable des dunes sous deux formes entièrement différentes, savoir 1°. sous celle de fragments de véritable calcite et 2°. sous celle de débris de coquilles. Ces deux espèces d'objets sont essentiellement différentes sous plusieurs rapports, même sous celui de leur origine; en effet, la calcite forme une partie constituante purement minéralogique du sable des dunes et tire très probablement son origine du grand bassin calcaire de la Belgique, tandis que les débris de coquilles sont un produit de la mer et une sécrétion d'animaux marins. On les distingue facilement entre eux par l'examen au microscope et surtout par le fait remarquable, que les fragments de coquilles se colorent en brun (probablement à cause de la présence de matière organique) dans la solution mercurique (liqueur de Thoulet) qui a servi à les séparer, tandis que les grains de calcite restent limpides. Une séparation par la voie chimique, quelque désirable qu'elle soit, est au contraire impossible à cause de l'identité chimique des deux objets, et on doit donc se borner à déterminer la teneur totale en carbonate calcique dans le sable des dunes.

5°. Les groupes de l'amphibole, du pyroxène et du grenat. Ces minéraux sont d'une grande importance; ce sont surtout eux qui nous révèleront la nature des composés chimiques accompagnant la silice dans le sable des dunes. En examinant ces trois groupes, on se convaincra que, comme on devrait s'y attendre, la densité des groupes monte à mesure que leur teneur en silice s'abaisse. — Cette loi exige à peine une vérification par la voie chimique; une connaissance superficielle

---

1) Quand on a effectué avec soin la séparation de ce groupe d'après le poids spécifique, on observera à peine une trace d'effervescence par l'addition d'acide chlorhydrique.

de la composition des divers minéraux, appartenant à ces groupes, est suffisante pour démontrer sa justesse. Les amphiboles et les pyroxènes (p. s. = 3,0 — 3,6) sont des bisilicates [1]) et contiennent 48 à 52 p. c. de SiO_2; les grenats sont des monosilicates avec une teneur de 35 à 39 p. c. de $Si\,O_2$. Aussi les groupes plus pesants que ces silicates confirment la loi. Le zircon n'est qu'un monosilicate contenant tout au plus 34 p. c. de $Si\,O_2$, et enfin le rutile et les minerais de fer sont totalement exempts de silice.

Qu'il me soit permis de faire quelques remarques par rapport à la composition chimique des trois groupes de silicates nommés [2]).

L'amphibole et le pyroxène doivent être considérés — d'après l'opinion générale des minéralogistes des temps présents — comme des modifications dimorphes d'une même substance, c'est à dire d'un bisilicate de différents métaux. La base la plus solide pour cette supposition c'est l'expériment bien connu de G. Rose, démontrant que la hornblende fondue se fige en formant des cristaux d'augite. Les diverses variétés de pyroxène, aussi bien que celles d'amphibole, offrent des différences assez notables quant à leur composition chimique, ces minéraux consistant en des

---

1) Les trisilicates qu'on rencontre dans le sable des dunes sont exclusivement les feldspaths qu'on ne peut pas, comme je l'ai démontré auparavant, réunir en groupes isolés, mais qui sont toujours répandus parmi un grand nombre de grains de quartz. Si nous pouvions les ranger dans un seul groupe feldspathique, celui-ci aurait un poids spécifique moins élevé et une teneur plus considérable en $Si\,O_2$ (55 à 65 p. c.) que le groupe des pyroxènes, de sorte que la loi énoncée se montre de même dans ces silicates riches en silice.

2) Quant à la distribution des minéraux spéciaux dans les différents groupes, on peut s'attendre à en trouver toujours quelques grains dans les deux groupes adjacents. Ainsi, par exemple la majeure partie des grenats se trouve dans le groupe des grenats, mais on en rencontre toujours quelques grains dans le groupe voisin plus léger des pyroxènes et dans le groupe adjacent plus pesant du rutile. Il en est de même du pyroxène, de l'amphibole et des autres minéraux. — Rarement on trouvera pourtant un minéral dans les groupes plus éloignés.

mélanges isomorphes de silicates contenant des métaux très différents. Cependant on ne saurait nier que les pyroxènes et amphiboles ordinaires, c'est-à-dire ceux qui se rencontrent le plus abondamment dans les roches, ne diffèrent pas tant par rapport à leur composition chimique, les variétés d'une composition très divergente ne se recontrant que rarement dans la plupart des roches, et à cause de cela presque jamais dans le sable des dunes. Ainsi, par exemple, la variété blue très caractéristique de l'amphibole (le glaucophane), consistant principalement en un silicate riche en sodium et en aluminium, n'a été mentionnée par moi que comme un minéral paraissant très rarement dans le sable des dunes. De même l'hypersthène brun et fortement dichroïque, la variété othorhombique bien connue du pyroxène, contenant peu ou point de calcium, est très rare parmi les grains du sable.

La plupart des pyroxènes et des amphiboles sont formés des variétés ordinaires de couleur brune ou verte, ayant la composition moyenne de $(Mg, Fe)SiO_3 + Ca\,Si\,O_3$, et contenant en outre des quantités variables d'un silicate aluminique.

La composition en centièmes de ces deux bisilicates est en moyenne celle-ci:

$Si\,O_2$	48—53
$Al_2\,O_3$	3—10
$Fe\,O$	5—20
$Mg\,O$	4—16
$Ca\,O$	20—27

Le minéral le plus important du sable des dunes, hormis les augites et les hornblendes, c'est le grenat. Le groupe ainsi nommé des grenats (p. s. = 3,6 — 4,2) consiste pour la plupart en grains de grenat rouge. Comme l'on sait, ce minéral est un monosilicate de Ca, Mg, Fe, Al_2 et Fe_2.

Quoique le nombre des grenats possibles soit très considérable, et quoiqu'ils puissent offrir des différences très notables par rapport à leur composition chimique, ce que j'ai dit des pyroxènes et des amphiboles est de même applicable

au minéral nommé, savoir qu'on ne trouve dans le sable des dunes que les variétés de grenat les plus communes des roches archaïques. Comme je l'ai mentionné au § 2, le grenat pâle à bases d'alumine et de chaux (le grossulaire) $Ca_3 (Al_2) (Si O_4)_3$ et la belle variété rouge magnésifère (le pyrope) $Mg_3 (Al_2) (Si O_4)_3$ ne se rencontrent qu'exceptionnellement; de même le grenat noir ferri-calcique (la mélanite) $Ca_3 (Fe_2) (Si O_4)_3$ y paraît très rarement.

Par contre les grains de grenat qu'on trouve dans le sable des dunes sont presque tous formés de la variété ferro-aluminique $Fe_3 (Al_2) (Si O_4)_3$, connue sous le nom d'almandine, dont voici la composition théorique en centièmes:

$Si O_2$	36,1
$Al_2 O_3$	20,6
$Fe O$	43,3

Cependant une partie de l'oxyde ferreux sera toujours remplacée par la magnésie et la chaux et une partie de l'alumine par l'oxyde ferrique.

Hormis les deux principaux silicates du sable des dunes, savoir le bisilicate de Mg, Fe et Ca (le pyroxène et l'amphibole) et le monosilicate de Fe et Al (le grenat), on y trouve encore trois autres silicates importants, savoir l'épidote, la tourmaline et la staurotide. Comme je l'ai déjà remarqué ailleurs, ce n'est pas possible de les séparer en groupes distincts d'après leur poids spécifique et ils sont donc dispersés dans les groupes du pyroxène, de l'amphibole et du grenat. Il est clair qu'ils devront donc modifier en quelque sorte la composition chimique de ces groupes.

L'épidote est un monosilicate de Ca et de (Al_2) et (Fe_2), contenant un peu d'eau de combinaison. La composition est représentée par la formule $Ca_4 (Al_2, Fe_2) (O H)_2 (Si O_4)_6$.

Quoique la composition de l'épidote aluminique pur diffère notablement de celle de son congénère ferrique, on observe

ici encore le même phénomène que présentent les silicates précédents, savoir que les épidotes des roches les plus répandues n'ont pas ces compositions, mais ne sont que des mélanges isomorphes des deux membres en proportion peu variable, s'approchant très souvent de quantités égales des deux espèces. La composition en centièmes des épidotes jaunes pétrographiques est donc environ celle-ci:

$Si\,O_2$	36—40
$Al_2\,O_3$	18—30
$Fe_2\,O_3$	7—17
$Ca\,O$	21—25
$H_2\,O$	2

Comme je l'ai déjà remarqué, ces épidotes se trouveront principalement dans les groupes des augites et des hornblendes, et auront donc l'effet de diminuer la teneur en $Si\,O_2$ et en $Mg\,O$ et d'augmenter la teneur en $Al_2\,O_3$ de ces groupes.

La tourmaline est un silicate basique $\overset{1}{R}_6\,Si\,O_5$ d'une composition très compliquée, où paraissent les bases $Al_2\,O_3$ et $B_2\,O_3$ avec les bases $Mg\,O$, $Fe\,O$, $Ca\,O$, $Mn\,O$ et $K_2\,O$, $Na_2\,O$, $Li_2\,O$ et $H_2\,O$. Pour notre but nous n'avons affaire qu'aux quatre premières bases principales, dont la teneur ne différera pas notablement d'une certaine moyenne; car les tourmalines qui se rencontrent dans les principales roches ne présentent pas de divergences considérables. En effet, ces tourmalines pétrographiques appartiennent pour la plupart à la variété noire (nommée Schörl par les minéralogistes allemands) qui se trouve dans les granits, les gneiss et les schistes cristallins [1]). Les tourmalines incolores, bleu pâle vert pâle et rouge pâle (appartenant pour la plupart aux variétés lithinifères), si intéressantes à un point de vue chimique à

1) Cette couleur noire et cette intransparence ne s'observent qu'à l'oei nu; sous le microscope les grains noirs sont transparents et montrent très distinctement une couleur brun foncé ou violet foncé.

cause des divergences de composition considérables, ne se rencontrent pas dans les roches. La tourmaline ordinaire de couleur noire a en moyenne la composition suivante

$Si\,O_2$	38
$Al_2\,O_3$	31
$B_2\,O_3$	10
$Mg\,O$	1—11
$Fe\,O$	3—17

Les tourmalines se trouvant principalement dans le groupe des amphiboles, leur influence sur la composition chimique de ce groupe se trahira d'une part par une diminution de la teneur en $Si\,O_2$, et surtout de celle en $Ca\,O$, d'autre part par une augmentation de la teneur en $Al_2\,O_3$ [1]).

La staurotide est un silicate très basique dont la composition chimique s'exprime par la formule $H_2\,Fe_3\,(Al_2)_6\,Si_6\,O_{34}$ dans laquelle une petite quantité de fer est remplacée par le magnésium.

Quoique sa composition varie toujours quelque peu, elle peut être représentée pour la plupart des staurotides par les chiffres suivants:

$Si\,O_2$	29
$Al_2\,O_3$	50
$Fe\,O$	9—17
$Mg\,O$	3

Les grains de ce minéral se rencontrent pour la plupart dans le groupe du grenat (quoique les deux groupes adjacents, celui du pyroxène et du rutile, contiennent toujours plusieurs grains de staurotide). L'influence chimique de la présence de la staurotide sur la composition du groupe du

---

1) Bien que la teneur des tourmalines en acide borique (10%) soit assez considérable, et que par conséquent le sable des dunes doive contenir cette substance, je ne réusis pas à en constater la présence avec une sûreté suffisante, vu que la coloration de la flamme en vert n'est pas une réaction très sensible et que, en outre, elle se manifeste encore par la présence d'autres substances, entre autres par l'acide phosphorique.

grenat se trahira par conséquent par une diminution de la teneur en SiO_2 et FeO, et par une augmentation de la quantité de Al_2O_3.

Hormis les silicates les plus importants du sable des dunes, les augites, les hornblendes, les grenats, les épidotes, les tourmalines et les staurotides on y trouve encore, comme nous l'avons vu, quelques autres, comme la titanite, l'olivine, la sillimannite, de disthène. Quoique ces espèces soient très intéressantes à un point de vue minéralogique, et quoiqu'on puisse les reconnaître facilement sous le microscope à leurs propriétés optiques, elle n'ont point d'influence notable sur la composition chimique du sable, parce qu'elles sont trop peu fréquentes et que les groupes eux-mêmes présentent déjà des variations chimiques assez fortes. Nous pourrons donc les négliger sans scrupule à un point de vue chimique (comme nous l'avons déjà fait par rapport à la cordiérite et au plagioclase).

Remarquons seulement qu'on peut constater la présence des grains d'olivine isolés en les décomposant par l'acide chlorhydrique et en imbibant la silice gélatineuse avec une solution de fuchsine. Cependant une détermination quantitative de l'olivine dans le sable par l'attaque à l'acide chlorhydrique est impraticable; la séparation en serait trop incomplète. En effet, en ces derniers temps on revient de plus en plus de la division des silicates, naguère acceptée avec prédilection, en deux groupes, selon que ces minéraux résistent ou non à la décomposition par l'acide chlorhydrique. On a pu se convaincre que ce caractère distinctif n'est pas rigoureux, que la plupart des silicates sont attaqués plus ou moins par l'agent chimique nommé, et que l'effet qu'on observe dépend à un haut degré de la durée de l'action de l'acide sur le minéral, de sorte qu'on trouve ordinairement une teneur beaucoup trop considérable en „silicates décomposables"; dans notre cas la quantité d'olivine trouvée ne représenterait probablement en aucune manière la teneur réelle.

6°. L'acide titanique ($Ti\,O_2$). Ce composé est parmi les parties constituantes du sables des dunes une des plus intéressantes au point de vue chimique, et dont on peut maintenant, que nous connaissons la méthode de séparation des minéraux par les liqueurs pesantes, constater la présence et doser la quantité sans trop de peine.

L'acide titanique apparaît sous cinq formes différentes dans le sable des dunes, savoir:

a) sous celle de rutile, le minéral titanifère le plus important du sable, consistant presque entièrement en $Ti\,O_2$.

b) sous celle de fer titané (ilménite). Ce sont les tablettes hexagonales bien connues de couleur noire et de reflet métallique, consistant pour la plus grande partie en titanate ferreux $Ti\,O_3\,Fe$, où l'acide titanique $Ti\,O_2$ paraît pour 53 p. c. et l'oxyde ferreux $Fe\,O$ pour 47 p. c. La plupart des ilménites contiennent en outre une quantité plus ou moins considérable d'oxyde ferrique, probablement en mélange isomorphe avec le titanate ferreux.

c) sous celle de magnétite titanifère. Le fer oxydulé qui, à l'état pur de $Fe_3\,O_4$, ne contient pas de titane, se présente souvent sous la forme d'octaèdres contenant 5—12 p. c. de $Ti\,O_2$. Probablement cet acide titanique est présent comme titanate ferreux ($Ti\,O_3\,Fe$), remplaçant une partie de l'oxyde ferrique dans le composé $Fe_3\,O_4$. Comme on voit, la teneur en $Ti\,O_2$ de la magnétite octaédrique est toujours de beaucoup inférieure à celle du fer titané hexagonal.

d) sous celle de titanite (sphène), composée de silicate calcique et titanate calcique ($Ca\,Si_2\,O_5 + Ca\,Ti_2\,O_5 = Ca\,Si\,Ti\,O_5$) et contenant

$Si\,O_2$	30,3
$Ti\,O_2$	41,5
$Ca\,O$	28,2

Comme je l'ai déjà remarqué, des grains de ce minéral se rencontrent dans le sable des dunes, fait qui s'explique

par la présence des cristaux de tinatite dans les roches amphiboliques et surtout dans les plus anciennes (diorites, syénites, schistes à amphibole, etc.), cristaux facilement reconnaissables à leur couleur brune et leurs contours cunéiformes. Ces titanites brunes des roches à hornblende contiennent, hormis la chaux, les acides silicique et titanique, et en outre de l'oxyde de fer (environ 6 p. c.) et de l'alumine (3 p. c.). La teneur en acide titanique cependant est toujours très considérable (de 30 à 40 p. c.).

Les grains de titanite se rencontrent principalement dans le groupe du pyroxène et on devra donc s'attendre à y trouver une teneur perceptible de $Ti\,O_2$, teneur toujours faible cependant à cause du nombre relativement petit des grains de titanite.

e) Comme partie constituante de plusieurs silicates pétrographiques. On doit la connaissance de ce fait important surtout aux recherches de M. le Bergrath Knop à Karlsruhe qui a voué plusieurs années à améliorer les méthodes de dosage du titane, et celles qui servent à déceler sa présence dans les roches et dans les silicates les plus répandus. Entre autres il trouva que surtout les silicates de couleur foncée et riches en fer contenaient du titane; dans plusieurs augites foncées, par exemple, il trouva 1—4 p. c. de $Ti\,O_2$ [1]).

Une pareille teneur très appréciable en $Ti\,O_2$ (trop grande sans doute pour la mentionner sous la dénomination de „traces") a été négligée souvent dans les anciennes analyses de silicates, surtout parce qu'elle ne se trahissait pas, l'acide titanique restant caché soit dans la silice, soit dans l'alumine dosée.

M. Knop démontra de même qu'il en est loin que tout le contenu en acide titanique, obtenu en analysant un silicate, doive être attribué à des inclusions de fer titané ou de sphène, mais que sans aucun doute une partie de l'acide titanique

---

1) De même on a découvert une teneur en acide titanique (allant jusqu'à 5%) dans plusieurs olivines.

doit être considérée comme appartenant à des titanates formant des mélanges isomorphes avec les silicates; c'est ce qui ressortit clairement du fait que plusieurs augites titanifères se montraient sous le microscope absolument pures, sans aucune trace de matière étrangère enclavée.

Nous trouvons donc la teneur totale en acide titanique répartie de la manière suivante:

1°. la partie la plus considérable dans le groupe du rutile et du zircon qui contient grand nombre de grains de rutile allant même jusqu'à la motité,

2°. une quantité notable dans le groupe des minerais de fer où il forme une partie constituante de l'ilménite et de la magnétite titanifère,

3°. une quantité appréciable dans le groupe du grenat, celui-ci contenant inévitablement quelques grains de rutile,

4°. une très petite quantité dans le groupe du pyroxène; en effet celui-ci contient, outre quelques grains de titanite, sans doute plusieurs grains d'augite titanifère. Dans ce groupe je pouvais encore déceler sûrement des traces d'acide titanique; en effet la solution des silicates décomposés par le carbonate sodico-potassique dans l'acide chlorhydrique opalisait distinctement après l'avoir diluée par l'eau.

Dans le groupe des hornblendes, au contraire, je ne pouvais plus déceler la présence de l'acide titanique et les trois groupes les plus légers, riches en quartz, ne peuvent pas même contenir ce composé.

Une détermination exacte de l'acide titanique dans chacun des quatre groupes serait une opération longue et fastidieuse, surtout si l'on voulait la combiner avec le cours ordinaire de l'analyse et l'exécuter suivant la méthode exacte mais longue que nous devons à M. Knop [1]).

Or, comme une pareille détermination très exacte de la teneur en acide titanique dans les diverses portions n'a pas

---

1) On en trouve la description détaillée dans: Zeitschrift f. Krystallographie 10. 58 (1885).

de grande utilité, et comme la composition toujours plus ou moins variable des divers spécimens de sable a pour suite une variabilité dans la teneur en acide titanique, j'y ai renoncé et je me suis contenté d'une détermination de la teneur en TiO_2 dans le groupe de minéraux ayant un poids spécifique supérieur à 4,2, où l'on trouvera sans doute concentrée la partie principale (on peut bien l'évaluer à 90 p. c.) de l'acide titanique total, contenu dans le sable. Cette détermination pouvait se faire facilement d'après la méthode connue, en fondant la poudre de ce groupe avec le bisulfate de potasse, en dissolvant le produit obtenu dans une grande quantité d'eau, et en bouillant longtemps la solution limpide (après la réduction du sel ferrique au moyen du sulfite acide de potasse) jusqu'à précipitation complète de l'acide titanique.

En outre j'apportai encore dans l'analyse du groupe des grenats une petite correction tant à la silice qu'à l'alumine, pour le contenu en acide titanique que je déterminai suivant la même méthode.

J'ai dû pourtant renoncer à une détermination de la faible quantité d'acide titanique dans le groupe du pyroxène; quantité qui, étant toujours distinctement perceptible, fut mise en ligne de compte sous le terme de „traces éxidentes"[1]).

De cette manière je trouvai une teneur en acide titanique de 0.04 p. c. dans le sable des dunes ce qui ne différera pas trop de la quantité totale qui y est contenue. Nous avons donc une idée précise de la richesse relative du sable par rapport à cette substance intéressante qui se rencontre

---

1) Après ce que j'ai dit dans les pages précédentes il paraît presque superflu de remarquer qu'on peut bien déterminer la teneur en acide titanique dans le sable des dunes, mais non pas celle du minéral rutile, parce qu'il y a tant d'autres minéraux titanifères qui l'accompagnent. Cependant on peut évaluer ce minéral, d'après sa proportion relative dans le groupe entier, à environ 0.025 p. c.

beaucoup plus fréquemment dans la nature qu'on ne le pense ordinairement [1]).

7°. La zircone. (ZrO_2). Contrairement à ce que nous avons vu relativement à l'acide titanique, dispersé dans le sable des dunes sous cinq formes différentes, l'acide zirconique ($Zr\,O_2$) n'y paraît que sous une seule forme, savoir sous celle du minéral zircon, composé chimique [2]) formé d'acide zirconique et d'acide silicique ($Zr\,O_2 + Si\,O_2 = Zr\,Si\,O_4$), et se présentant sans la forme de beaux cristaux tétragonaux qui, comme je l'ai déjà décrit, sont encore reconnaissables comme tels dans le sable des dunes, parce que les prismes élégants et riches en facettes du zircon se sont très bien conservés.

Quoiqu'on puisse considérer le minéral comme un silicate [3]), il occupe cependant une place si extraordinaire, tant par son caractère chimique que par sa haute densité, qu'il vaut mieux ne pas le ranger parmi les autres silicates du sable des dunes, mais le considérer comme une espèce minérale à part.

En effet, le zircon est séparé, dans l'ordre des densités,

---

1) On s'imagine d'ordinaire que le titane et le zirconium sont des éléments rares de la même manière que le sont p. ex. le molybdène et le tungstène, qui, quoique entrant pour une grande partie dans la composition de quelques minéraux, ne sont pas d'importance réelle pour la composition chimique de la croûte terrestre. Cette idée cependant est en tout point erronée par rapport au titane et au zirconium, ces deux métaux se rencontrant dans toutes espèces de roches et de sables, et ayant ici pour le moins autant d'importance que p. ex. le manganèse, toujours mentionné dans les analyses.

2) Et non pas un mélange isomorphe de $Zr\,O_2$ et $Si\,O_2$, comme il est mentionné encore souvent dans les manuels de minéralogie. Car, quoique les deux éléments Zr et Si soient tétravalents, la composition constante du zircon, formé de molécules égales des deux oxydes, indique clairement que nous avons affaire à une combinaison chimique.

3) Le zircon n'est proprement pas un véritable silicate, le composé $Zr\,O_2$ n'ayant pas les propriétés basiques requises. On pourrait plutôt le considérer comme un acide double (comme p. ex. l'acide phoshomolybdique, l'acide silicotungstique, etc.). En rapport avec ce phénomène le zircon, contrairement à ce qui s'observe aux véritables silicates, n'est presque pas décomposable par les carbonates alcalins.

par son poids spécifique élevé (4,4—4,8), des silicates les plus pesants (les grenats) par un minéral exempt de silice, savoir le rutile.

Quant à la méthode de dosage de la zircone, quoiqu'elle soit très simple quand on a affaire à des cristaux purs de zircon, elle est assez pénible quand le minéral est accompagné d'autres oxydes métalliques. Comme l'on sait, la zircone se mélange dans le cours de l'analyse aux substances précipitées par l'ammoniaque dans la solution chlorhydrique. Or, parce qu'on ne réussit pas à isoler les grains de zircon et que ceux-ci sont toujours accompagnés de grains de rutile, de magnétite et de grenat, le précipité, obtenu par l'addition d'ammoniaque, contient, outre la zircone, encore de l'acide titanique, de l'alumine et de l'oxyde ferrique dont la séparation exacte, quoique peut-être possible, sera sans doute très pénible. C'est pourquoi j'ai renoncé à effecteur cette séparation, et je me suis contenté d'un dosage approximatif des zircons; à cet effet j'ai déterminé la teneur totale en $Ti\,O_2$ et en $F_3\,O_4$ dans une portion du groupe des minéraux les plus pesants du sable des dunes (p. s. $> 4,2$); puis j'ai évalué le contenu assez faible en grains de grenat de ce groupe, simplement en les comptant dans une petite portion sous le microscope [1]). Enfin j'ai considéré le reste du groupe comme consistant en grains de zircon.

Comme le zircon est un minéral presque pur à un point de vue chimique (on y trouve à peine quelques centièmes en

---

1) Cette manière d'agir est facile à exécuter et mène vite au but. On met sur le verre à objet environ 300 grains du groupe dont la densité est $> 4,2$, et on les divise en 10 groupes d'environ 30 grains. On compte le nombre total des grains et puis celui des grains de grenat. A la rigueur on devrait encore apporter une correction pour le poids spécifique (celui du grenat est de 4,0, celui du zircon 4,4 et celui du minerai de fer 5,2), mais cette correction me paraît négligeable, la méthode elle même n'étant pas très exacte. Pourtant celle-ci me semble applicable en notre cas, parce que la teneur en grenats est relativement petite et atteint à peine quelques centièmes du groupe entier.

Fe_2O_3), la quantité trouvée de grains de zircon indique directement celle de l'acide zirconique [1]). Quoique cette détermination quelque peu primitive de ZrO_2 dans le sable des dunes ne donne qu'approximativement la quantité relative de ce corps, je crois cependant que les données obtenues ne s'écarteront pas trop de la réalité.

8°. Le minerai de fer. Comme je l'ai déjà remarqué, il est possible de réunir les grains du minerai de fer dans un groupe distinct à l'aide d'une masse saline fondue d'une densité de 4,8; ce groupe a un poids environ égal à celui du groupe du rutile et du zircon, atteignant jusqu'à 0,05 p. c. du sable. Il contient cependant encore toujours plusieurs grains de rutile et de zircon, tandis que d'autre part on trouve toujours quelques grains de minerai de fer dans le groupe du rutile et du zircon. Une séparation exacte n'est donc pas possible (comme c'est en général le cas de toute séparation en groupes d'après le poids spécifique).

L'emploi de l'aimant pour extraire les grains de minerai de fer ne donne que des résultats très insuffisants, parce qu'une partie du minerai n'est pas attirée (il semble que ce sont surtout les grains titanifères qui ne sont pas attirables).

Le dosage le plus simple et le plus exact se fait par la voie chimique, c'est-à-dire par l'ébullition prolongée du groupe pesant (p. s. $> 4,2$), finement broyé, avec l'acide chlorhydrique concentré. Comme les minéraux étrangers (les rutiles, les zircons et les quelques grenats) ne sont pas décomposés par cet acide, on n'a pas à craindre qu'ils abandonnent une partie de leur contenu en fer à la solution.

Cependant il est nécessaire d'avoir l'oeil sur deux choses, savoir: 1°. sur le fait que la magnétite ne se dissont souvent que difficilement dans l'acide chlorhydrique, surtout quand elle contient du titane [2]). On doit donc toujours transporter

1) Le zircon contient 67,1 p. c. de ZrO_2 et 32,9 p. c. de SiO_2.

2) Voici la raison pourquoi les chimistes donnent d'ordinaire la préférence à la décomposition du fer titané par fusion avec le bisulfate potassique sur celle qui s'exécute par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique.

le résidu non dissous sur un verre à objet, afin de se convaincre à l'aide du microscope s'il contient encore des parcelles noires non décomposées du minerai de fer et alors répéter l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique frais. Comme j'ai pu m'en convaincre, on réussit sûrement, en suivant cette méthode, à dissoudre la totalité du minerai de fer. 2°. sur la manière dont on calcule la teneur en fer (qui s'obtient comme de coutume en précipitant la solution chlorhydrique par de l'ammoniaque en excès). De la quantité de Fe_2O_3 obtenue (à laquelle on peut encore apporter une correction pour le contenu en acide titanique, déterminable par la fusion avec le bisulfate de potasse et l'ébullition de la solution aqueuse diluée) on déduit celle de la magnétite Fe_3O_4. Ce calcul est, il est vrai, juste jusqu'à un certain degré, mais n'est pas tout à fait rigoureux, parce qu'une partie du fer est liée à l'acide titanique et doit être considérée comme de l'oxyde ferreux. Mais, la différence n'étant pas grande, on pourra la négliger.

RÉSULTATS DES ANALYSES.

Groupe de l'orthose. (2,50—2,60). Ce groupe contient beaucoup de grains de quartz et quelques grains d'orthose. J'ai déterminé la teneur en potasse en attaquant la poudre par l'acide fluorhydrique. J'ai trouvé de cette manière 3,61 p. ct. de K_2O dans le groupe de l'orthose, et celui-ci représentant 3,23 [1]) p. ct. en poids du

1) Naturellement j'ai déterminé exactement les différents groupes séparés d'après leur densité, quoiqu'il suffise pour la connaissance de la composition minéralogique du sable de connaître approximativement la teneur en centièmes des différents groupes (comme je l'ai donnée dans le § 1, parce que la séparation des minéraux qu'on y trouve n'est pas rigoureuse et qu'elle donne à chaque reprise des résultats quelque peu différents; mais pour la connaissance de la composition chimique du

sable des dunes, la quantité totale de potasse qui y est contenue n'est que de 0,117 p. c., ce qui correspond à une teneur en grains d'orthose de 0,69, p. ct. (0,117 K_2O + 0,130 Al_2O_3 + 0,446 SiO_2).

Cette quantité de plus d'un millième de K_2O dans le sable des dunes est sans doute de quelque importance par rapport à la fertilité de cette espèce de sol. Il est bien vrai que la potasse s'y trouve à un état difficilement accessible aux plantes, c'est-à-dire comme partie constituante de grains de feldspath durs et presque intacts, mais à la longue ceux-ci subiront sans doute une décomposition chimique qui dégagera la base alcaline et la rendra plus apte à être assimilée par la plante.

Groupe du quartz. (2,60—2,70). Ce groupe est presque totalement formé de SiO_2; on ne peut y constater que des traces de Al_2O_3, de FeO et de CaO. La quantité du groupe du quartz (83,64 p. ct.) fut déterminée par différence.

Groupe de la calcite. (2,70—3,00). Ce groupe est composé de grains de quartz et de silicates et de relativement beaucoup de carbonate calcique ($CaCO_3$), paraissant, comme je l'ai déjà remarqué, tant à l'état de grains de calcite qu'à celui de débris de coquilles. Le groupe produit par conséquent une effervescence notable au contact de l'acide chlorhydrique. En prolongeant l'action de l'acide dilué à une température modérée jusqu'à ce que le dégagement de gaz eût cessé, je retins une quantité de grains de sable correspondant à 59,54 p. ct. du groupe total. La matière

---

sable il est naturellement nécessaire de savoir exactement les poids relatifs des groupes, obtenus durant le cours d'une même séparation et les analyses chimiques partielles doivent être exécutées avec ces groupes mêmes. Pour isoler les différents groupes en quantité suffisante pour les analyses (1—2 grammes), on peut se borner à un fractionnement d'environ 100—200 grammes de sable brut. Seulement pour l'analyse du groupe très petit du rutile et du zircon on devra extraire celui-ci d'une quantité d'environ 1 kilogramme de matière brute.

dissoute par l'acide chlorhydrique formait donc 40,46 p. ct. du groupe, ou 3,13 p. ct. du sable des dunes [1]).

La partie extraite par l'acide chlorhydrique ne consistait pas cependant uniquement en carbonate calcique pur, mais devait contenir, comme l'indiquait déjà la couleur jaune de la solution, une quantité considérable de fer. En outre je pouvais encore constater la présence d'une faible quantité de magnésie et même en exécuter le dosage. La quantité de $Fe_2 O_3$ obtenu était de 5,06 p. ct., ce qui correspond à 4,55 p. ct. de Fe O. La teneur en Mg O ne montait que jusqu'à 0,77 p. ct.

Probablement l'oxyde ferreux et la magnésie se trouvent dans le sable à l'état de carbonates, faisant partie de quelques grains de calcaire impur, dolomitifère et ferrifère, et non pas de débris de coquilles, celles-ci étant toujours très pures [2]).

En admettant le Mg et le Fe comme carbonates et en estimant le $Ca CO_3$ par différence, on calcule pour la composition des parties du sable, solubes dans l'acide chlorhydrique dilué, la composition suivante:

$Ca CO_3$	91,05
$Mg CO_3$	1,62
$Fe CO_3$	7,33
	100,00

Les grains de sable insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu représentaient, comme nous venons de le dire, une

1) Une détermination de la teneur en carbonates dans une nouvelle quantité de sable de la même provenance me donna un chiffre un peu plus élevé (4,04 p. ct.). En général la quantité relative de carbonate calcique dans le sable des dunes est assez variable selon la fréquence des débris de coquilles qui y sont dispersés; il s'ensuit que le carbonate calcique est sans doute une des substances du sable les plus variables quant à sa quantité relative. (Une autre cause pour la variabilité de la teneur en $Ca CO_3$ est celle, que le sable peut avoir perdu une partie de son contenu en carbonate par l'action localisée de l'eau chargée d'acide carbonique).

2) Les coquilles sont formées presque entièrement de $Ca CO_3$ avec une faible quantité de matière organique; on y trouve des traces de sulfate et de phosphate, mais à peine des traces de magnésie ou d'oxyde ferreux.

proportion de 59,54 p. ct. On les décomposa d'après la méthode connue par la fusion avec le carbonate potassico-sodique et on en fit l'analyse, dont les résultats menèrent à la composition suivante:

$Si\,O_2$	76,25
$Al_2\,O_3$	17,40
$Fe\,O$	3,22
$Ca\,O$	1,41
$Mg\,O$	0,83
	99,11

Quand on observe ces grains de sable, débarrassés de $Ca\,CO_3$ par l'acide chlorhydrique, sous le microscope, on voit qu'ils sont pour une grande partie formés de quartz, mais en outre d'une diversité de roches sédimentaires riches en silice, comme le grès, la quartzite, le hornstein, le silex, la phtanite, le jaspe, etc., composés pour la plus grande partie de silice et d'alumine. On y trouve aussi quelques grains des hornblendes les plus légères. La teneur très élevée en acide silicique et la richesse assez considérable en alumine et par contre la faible teneur en bases d'autre nature sont en accord avec ce résultat. Cependant il faut renoncer à un calcul plus détaillé de la proportion de silice présente à l'état de quartz et à celui de divers silicates. En effet les silicates alumineux de ces quartzites et silex ne sont pas encore suffisamment connus quant à leur composition chimique; plusieurs d'entre eux tirent probablement leur origine de l'argile (c'est-à-dire du kaolin) et ont été composés originairement d'un silicate alumineux acide et hydraté. Cependant il n'est pas improbable qu'on trouvera de même des silicates aluminiques basiques et anhydres, comme l'andalusite, la sillimannite, etc. (surtout dans les quartzites archaïques). Une décision de cette question subtile n'est pas facile et, il faut le dire, n'a qu'un intérêt très secondaire pour notre but.

Groupe de l'amphibole (3,0—3,3). Vus sous le

microscope, les grains de ce groupe consistent pour la plus grande partie en hornblende et puis en augite. On y rencontre en outre surtout des tourmalines et des grains d'épidote, quelques grains troubles de silex, de quartzite etc. que je viens de mentionner comme faisant partie du groupe précédent, et enfin quelques grains incolores d'apatite.

Je commençai l'analyse de ce groupe en déterminant la teneur en acide phosphorique (P_2O_5), composé qui, comme l'on sait, se trouve entièrement concentré dans le groupe de l'amphibole. Une quantité pas trop petite de grains, appartenant à ce groupe, fut bouillie longtemps avec de l'acide azotique concentré, l'acide phosphorique fut précipité par le molybdate ammonique et dosé comme pyrophosphate magnésique.

Je constatai de cette manière que le groupe de l'amphibole contient 0,43 p. ct. de P_2O_5, ce qui correspond à une teneur en apatite de 1,04 p. ct. Par le calcul on déduit de ce chiffre pour la teneur du sable brut en P_2O_5 la faible quantité de 0,0066 p. ct., correspondant à 0,015 p. ct. d'apatite.

L'analyse du groupe entier de l'amphibole donna le résultat suivant [1]).

$Si\,O_2$	46,95
$Al_2\,O_3$	18,72
$Fe\,O$	13,90
$Mn\,O$	traces.
$Ga\,O$	11,39
$Mg\,O$	8,20
	99,16

Ce résultat s'accorde assez bien avec la composition moyenne de l'amphibole ordinaire; seulement on constate une

1) Il m'a paru superflu de débarrasser le groupe avant l'analyse de son contenu en acide phosphorique par l'ébullition avec l'acide azotique, en premier lieu parce que la quantité de P_2O_5 est très faible et l'erreur commise insignifiante, et en second lieu parce que le chauffage avec un acide concentré donne lieu à la décomposition partielle des silicates.

divergence assez notable par rapport à la teneur en alumine. La quantité relativement considérable de ce composé obtenue à l'analyse s'explique probablement par la présence de la tourmaline et de l'épidote, minéraux riches en alumine tous les deux.

Groupe du pyroxène. (3,30—3,60). En examinant ce groupe à l'aide du microscope, on constate qu'il est un mélange de grains d'augite en grand nombre et de grains d'amphibole moins fréquents. On y observe en outre plusieurs épidotes et quelques rares grenats.

L'analyse de ce groupe me donna les chiffres suivants:

$Si\,O_2$	41,84
$Ti\,O_2$	traces [1]).
$Al_2\,O_3$	8,36
$Fe\,O$	29,06
$Mn\,O$	traces [2]).
$Ca\,O$	15,95
$Mg\,O$	3,60
	98,81

Cette composition ne diffère pas beaucoup de celle du pyroxène ordinaire. Seulement la teneur en magnésie est un peu faible, phénomène qu'on peut attribuer avec quelque raison à la présence de grains d'épidote, silicate exempt de magnésie.

Groupe du grenat. (3,60 — 4,20). Ce groupe est presque entièrement formé de grains de grenats; les quelques grains d'augite, de rutile, de zircon, de staurotide et de minerai de fer n'y occupent qu'une place très secondaire.

---

1) Le contenu en acide titanique se trahit par l'opalescence faible mais très perceptible qu'on observe en diluant par l'eau la solution des bases dans l'acide chlorhydrique concentré.

2) Le produit de la fusion avec le carbonate potassico-sodique avait une couleur bleu verdâtre assez prononcée.

La quantité relative de ce groupe est assez considérable (environ $2^1/_2$ p. ct. du sable des dunes).

L'analyse de ce groupe se complique en quelque sorte par la présence de l'acide titanique provenant des quelques grains de rutile. La teneur en zircon, de même très faible, ne gêne heureusement pas, ce minéral étant à peine attaqué par le carbonate pottassico-sodique fondu et par conséquent n'entrant pas dans la solution.

A propos de cette analyse du groupe des grenats je dois encore remarquer qu'il est de rigueur, pour arriver à une décomposition totale, de réduire ce minéral très difficilement attaquable par les carbonates alcalins (en comparaison avec les silicates plus acides) en poudre extrêmement ténue [1]), et de la fondre très longtemps avec le carbonate potassico-sodique.

Le produit de la fusion a une couleur vert foncé, signe évident de la présence d'une quantité perceptible de manganèse. En l'attaquant par l'acide chlorhydrique on retient un faible résidu sous la forme d'une poudre résistant à l'ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique concentré. Cette matière, représentant 0,56 p. ct. du groupe des grenats, trahit sa nature par l'examen à l'aide du microscope. Ce sont des esquilles incolores ou jaune pâle de zircon, polarisant vivement entre deux nicols croisés. On n'y trouve point d'esquilles isotropes de grenat.

Il n'y a pas moyen d'isoler l'acide titanique d'une manière aussi simple que la zircone. Comme l'on sait, le $Ti\,O_2$ se divise dans la marche de l'analyse et se trouve mélangé en partie à l'acide silicique et en partie au mélange d'alumine et d'oxyde ferrique. Il est donc nécessaire de fondre

---

1) Je me permets de remarquer que la méthode de lévigation, préconisée dans plusieurs manuels (p. ex. dans celui de Fresenius) pour obtenir une poudre extrêmement ténue des roches à analyser, est tout à fait condamnable, comme donnant aisément lieu à la perte des parties les plus pesantes, comme p. ex. la magnétite. On ne devrait appliquer la lévigation que quand il s'agit d'analyser un silicate entièrement homogène, cas qui ne se rencontre que rarement.

chacune de ces deux portions, après les avoir pesées, avec le bisulfate potassique, de dissoudre le produit dans l'eau et de débarrasser les corps nommés de leur contenu en acide titanique par l'ébullition prolongée de sa solution diluée. On détermine la quantité de $Ti\ O_2$, et on apporte une petite correction aux chiffres obtenus auparavant pour $Si\ O_2$ et pour $Al_2\ O_3 + Fe_2\ O_3$.

Voici le résultat de l'analyse du groupe des grenats:

$Si\ O_2$	33,02
$Ti\ O_2$	0,66
$Al_2\ O_3$	20,04
$Fe\ O$	36,06
$Mn\ O$	traces.
$Ca\ O$	9,34
$Mg\ O$	1,63
Zircon	0,56
	101,31

Ce tableau nous montre que, en effet, les grains de grenat paraissant dans le sable des dunes appartiennent pour la plupart à l'espèce ferro-aluminique, et que les variétés riches en chaux et en magnésie ne sont représentées que faiblement. La teneur assez faible en $Si\ O_2$ 33 p. ct. (les grenats purs en contiennent 35—40 p. ct.) est sans doute en connexion avec la présence de plusieurs grains de staurotide et de quelques autres minéraux mélangés (comme le rutile, le zircon et le minerai de fer) qui contribuent à diminuer la teneur en silice.

Groupe du rutile, du zircon et du minerai de fer.

Ce groupe, contenant encore, hormis les trois minéraux principaux indiqués, quelques-uns des grenats les plus pesants, n'est représenté que par un millième en poids de la masse totale du sable des dunes. Pour les raisons que j'ai déjà données dans les pages précédentes, on en fit l'analyse de la manière suivante:

a) Détermination de la quantité de minerai de fer. Le groupe entier réduit en poudre fine fut bouillie longtemps avec de l'acide chlorhydrique concentré, vu que le fer magnétique (surtout l'espèce titanifère) ne se dissout dans l'acide qu'après une attaque de longue durée. Je ne cessai donc de prolonger l'ébullition avec l'acide chlorhydrique qu'après avoir acquis la conviction par un examen à l'aide du microscope, que le résidu ne contenait plus de minerai noir et ne consistait qu'en des lamelles de rutile et de zircon. On détermina le fer contenu dans la solution à l'état de Fe_2O_3 et on déduisit par le calcul la quantité correspondante de Fe_3O_4. Le groupe en entier contenait 55,42 p. ct. de Fe_3O_4 (magnétite), ce qui correspond à une teneur dans le sable des dunes de 0,07 p. ct. [1]).

b) Dosage de l'acide titanique.

La quantité de TiO_2 fut déterminée d'après la méthode usitée en fondant le minéral avec le bisulfate potassique et en bouillant pendant plusieurs heures la solution aqueuse très diluée après réduction préalable des sels ferriques par le sulfite potassique acide. L'acide titanique hydraté étant de couleur jaunâtre et trahissant par là un contenu en fer fut de nouveau traité par le bisulfate potassique et précipité par le chauffage prolongé de la solution froide du produit fondu. Cette fois l'acide hydraté était d'une blancheur par-

---

1) Cependant, la véritable quantité de magnétite dans le sable des dunes est plus considérable; en effet il est inévitable qu'une partie des grains de magnétite (comme il en est de même de quelques grains de rutile et de zircon) finissent par arriver dans le groupe des grenats. C'est pourquoi j'ai encore exécuté une détermination à part de la magnétite du sable des dunes en transportant les grains plus lourds que 3,6 dans une masse fondue d'une densité un peu inférieure à 4,2 (p. e. de 4,0), de sorte que presque la moitié des grenats coulait au fond avec tous les grains de rutile, de zircon et de minerai de fer. Cette portion contient la masae totale de la magnétite contenue dans le sable. Elle fut extraite par l'acide chlorhydrique bouillant. De cette manière je trouvai un contenu de 0,11 p. ct. de F_3O_4 dans le sable brut, d'où je déduis que le groupe des grenats doit avoir contenu 0,04 p. ct. de Fe_3O_4.

faite. On trouva pour le contenu en TiO_2 20,33 p. ct. en poids du groupe entier ou 0,03 p. ct. de la masse totale du sable brut. Par addition de cette quantité à celle qu'on a trouvée dans le groupe des grenats (0,01 p. ct.) on parvient à un chiffre de 0,04 p. ct., représentant la teneur totale en TiO_2 du sable des dunes.

c) Détermination de la quantité du zircon mélangé.

Comme je l'ai déjà remarqué dans les pages précédentes, la détermination exacte de l'acide zirconique offre des difficultés sérieuses, et cela à cause de la présence des grenats qu'on ne pourrait exclure totalement du groupe le plus pesant auquel nous avons affaire. C'est pourquoi je devais me contenter d'une évaluation microscopique de la quantité relative de ces grenats [1]). Comme nous connaissons la teneur en minerai de fer et en rutile du groupe entier par les dosages mentionnés sous *a*) et *b*), on est à même de calculer la composition du groupe, en estimant le zircon par différence. Celle-ci peut être representée approximativement par les chiffres suivants.

Grenat	3
Rutile	20
Zircon	22
Minerai de fer	55
	100

Le zircon contenant 67 p. ct. de ZrO_2 et 33 p. ct. de SiO_2, on calcule pour la teneur en ZrO_2 du groupe le plus pesant environ 15 p. ct. et pour la quantité contenue dans

1) La méthode la plus simple, c'est, comme je l'ai déjà indiqué auparavant, de compter le nombre des grains de grenat dans une petite quantité du groupe. Cette méthode permet d'arriver très vite au but, pourvu que le nombre des grains à compter ne soit pas trop considérable, et elle ne peut pas donner lieu à des erreurs considérables, en égard au petit nombre des grains de grenat mélangés.

le sable des dunes 0,02 p. ct., chiffre auquel on doit ajouter le contenu de 0,01 p. ct. trouvé dans le groupe des grenats, de sorte que la teneur totale en zircone du sable brut montera à 0,03 p. ct.

Voici maintenant le tableau complet des analyses exécutées :

Groupe de l'orthose (2,50 — 2,60)	3,23 p. ct.	orthose 21,36 p. ct. quartz 78,64 „		0,12 K_2O 0,13 Al_2O_3 2,98 SiO_2 (3,23)
Groupe du quartz (2,60 — 2,70)	83,64 p. ct.	quartz presque pur avec traces de bases.		83,64 SiO_2
Groupe de la calcite (2,70 — 3,00)	7,74 p. ct.	40,46 p. ct. de carbonates	91,05 $CaCO_3$ 1,62 $MgCO_3$ 7,33 $FeCO_3$	2,85 SiO_2 0,05 $MgCO_3$ 0,23 $FeCO_3$ (3,13)
		59,54 p. ct. de quartz et de silicates	76,25 SiO_2 17,40 Al_2O_3 3.22 FeO 1,41 CaO 0,83 MgO	3,55 SiO_2 0,81 Al_2O_3 0,14 FeO 0,06 CaO 0,04 MgO (4,61)
Groupe de l'amphibole (3,00 — 3,30)	1,46 p. ct.	1,04 p. ct. d'apatite		0,0066 P_2O_5 0,0086 CaO (0,0152)
		98,96 p. ct. de silicates	46,95 SiO_2 18,72 Al_2O_3 13,90 FeO 11,39 CaO 8,20 MgO	0,69 SiO_2 0,27 Al_2O_3 0,20 FeO 0,17 CaO 0,12 MgO (1,45)
Groupe du pyroxène (3,30 — 3,60)	1,10 p. ct.		41,84 SiO_2 8,36 Al_2O_3 29,06 FeO 15,95 CaO 3,60 MgO	0,47 SiO_2 0,09 Al_2O_3 0,32 FeO 0,18 CaO 0,04 MgO (1,10)

Groupe du grenat (3,60 — 4,29)	2.70 p. ct.	33,02 $Si\,O_2$ 0,66 $Ti\,O_2$ 20,04 $Al_2\,O_3$ 36,06 $Fe\,O$ 9,14 $Ca\,O$ 1,63 $Mg\,O$ 0,56 Zircon	0,88 $Si\,O_2$ 0,01 $Ti\,O_2$ 0,54 $Al_2\,O_3$ 0,97 $Fe\,O$ 0,25 $Ca\,O$ 0,04 $Mg\,O$ 0,01 Zircon (2,70)
Groupe du rutile, du zircon et du minerai de fer. (4,20 — 5,20)	0,13 p. ct.	3 p. ct. de grenat 20 „ „ $Ti\,O_2$ 22 „ „ Zircon 55 „ „ $Fe_3\,O_4$	0,004 grenat 0,03 $Ti\,O_3$ 0,02 $Zr\,O_2$ 0,01 $Si\,O_2$ 0,07 $Fe_3\,O_4$ (0,13)

Le tableau précédent nous permet de calculer la composition en centièmes du sable des dunes, comme je l'ai consigné dans l'aperçu suivant: [1])

a) Substances solubles dans l'acide chlorhydrique dilué, (carbonates) 3,13 p. ct

2,85 $Ca\,CO_3$
0,05 $Mg\,CO_3$
0,23 $Fe\,CO_3$

b) Substances insolubles dans l'acide chlorhydrique dilué, (quartz, silicates, etc.) 96,87 p. ct.

92,23 $Si\,O_2$
1,85 $Al_2\,O_3$
1,65 $Fe\,O$
0,66 $Ca\,O$
0,28 $Mg\,O$
0,12 $K_2\,O$
0,04 $Ti\,O_2$
0,03 $Zr\,O_2$
0,0066 $P_2\,O_5$

En outre le sable contient encore les deux substances déjà mentionnées auparavant, savoir: l'acide borique et

1) Nous avons vu que la teneur du sable des dunes en carbonate calcique est très variable. Or, si l'on veut calculer à part la composition des substances insolubles dans l'acide chorhydrique dilué (le quartz, les silicates, etc.), il est clair que c'est exclusivement la teneur en $Si\,O_2$ qui se modifiera notablement. Ainsi on obtiendra: 95,25 p. ct. de $Si\,O_2$, 1,89 p. ct. de $Al_2\,O_3$, 1,69 p. ct. de $Fe\,O$, 0.68 p. ct. de $Ca\,O$, 0,28 p. ct. de $Mg.\,O$, etc.

le fluor. L'acide borique se trouve toujours dans les tourmalines, et le fluor est une des parties constituantes de l'apatite. Quelque faible que soit leur quantité relative, et quoique leur dosage et même leur décélement soient impossibles, il n'en est pas moins vrai qu'ils doivent toujours se trouver dans le sable des dunes [1]).

Me voyant au bout de mon travail, j'espère avoir réussi à démontrer les avantages d'une combinaison de la re-

---

1) Il est très douteux que le sable des dunes contienne du soufre même en très petite quantité. A mon grand étonnement je n'ai pas rencontré des grains de pyrite dans le groupe le plus pesant. Ce phénomène doit nous frapper sans doute; car le minéral nommé est très fréquent et par sa grande dureté (D = 6 à 7) il offre une résistance considérable au roulage. Nous avons d'autant plus sujet de nous en étonner, que la pyrite est un minéral bien connu dans le sol de la Néerlande. M. Harting en a décelé maintes fois la présence dans le sol de la ville d'Amsterdam à l'aide du microscope. Cependant, il est vrai que dans ces couches la pyrite est une néo-formation, devant sont origine à une réduction de sulfate ferreux en place en non pas à un transport par l'eau de grains de pyrite dans le sable des rivières. J'ai vainement cherché à diverses reprises la pyrite dans le groupe le plus pesant de plusieurs échantillons de sable des dunes, groupe où elle devrait se concentrer en vertu de son poids spécifique élevé (p. s. = 4,9 à 5,2 et par conséquent environ égal à celui de la magnétite) et où elle devrait trahir immédiatement sa présence à la lumière incidente par sa couleur jaune et son éclat métallique. En prenant en considération que tous les terrains schisteux (comme p. e. le terrain dévonien traversé par le Rhin) contiennent relativement beaucoup de pyrite, il n'y a d'autre explication à donner de cette absence surprenante qu'en admettant une oxydation du sulfure et la formation de sulfate ferreux soluble lors du transport par l'eau des rivières ou pendant le séjour sur la plage.

Une autre remarque que je voudrais faire par rapport au groupe le plus pesant (p. s. = 4,2 — 5,2) du sable des dunes, c'est que si l'on voulait prendre la peine de l'isoler d'une quantité très considérable de sable (p. ex. de 10 ou de 100 kilogrammes) on aurait la chance de découvrir encore plusieurs corps chimiques très intéressants, p. ex. des éléments très rares, tels que: l'yttrium, le thorium, le cérium, le lanthane, le didyme, le niobium, le tantale, etc., paraissant dans les minerais pesants et rares, comme l'orthite, l'allanite, la gadolinite, la thorite, la cérite, etc. qui se trouvent souvent accessoirement dans les granits et les gneiss, surtout dans ceux d'origine scandinave.

cherche chimique avec la division en groupes au moyen des liquides pesants pour l'examen des diverses espèces de sable. J'espère aussi avoir augmenté en quelque sorte par cette première tentative de ce genre de recherches nos connaissances chimiques sur la constitution du sol de la Néerlande.

Recherches sur les dinitrosacyles [1]),

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Action des amines et de l'ammoniaque sur les dinitrosacyles. Analogie entre les dinitrosacyles et l'acide fulminique.

Dans le premier mémoire [2]) que j'ai publié sur la classe des composés, nommés ci-dessus, j'ai déjà mentionné une combinaison obtenue en petite quantité par l'action de l'ammoniaque sur le di-p-tolyldinitrosacyle. Les analyses de cette combinaison s'accordaient le mieux avec la formule $C_{10}H_9Az_3O_2$. L'amide de l'acide p. toluylique prenait naissance dans cette même réaction.

Plus tard [3]) j'ai employé l'aniline au lieu de l'ammoniaque, et le diphényldinitrosacyle au lieu du di-p-tolyldinitrosacyle. Ainsi j'obtenais, outre la benzanilide, une matière brun-foncé, cristallisant en belles aiguilles luisantes qui se convertissaient par un échauffement léger en un composé presque blanc et aussi bien cristallisé. Je pus constater encore que

---

1) Pour les mémoires précédents sur ce sujet voyez ce Rec. X, 211.
2) R. 6, 80.
3) B. 21, 2838.

la réaction a lieu entre une molécule de dinitrosacyle et deux molécules d'aniline.

Il y a quelque temps j'ai repris l'étude des composés complexes qui se forment dans cette réaction et dans des réactions analogues; les résultats suivants furent obtenus.

Préparation du diphényldinitrosacyle.

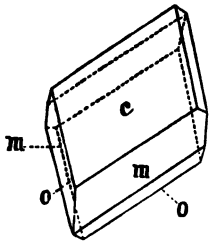
Ayant besoin d'une quantité assez considérable de cette combinaison, j'ai observé que le mode de préparation peut être facilité en même temps que le rendement s'élève. 10 gr. d'acétophénone sont versés dans 100 gr. d'acide nitrique rouge, p. s. 1.4. On laisse le tout en repos. Le température s'élève, souvent la réaction devient un peu violente. Après 24 heures, quelquefois après un temps plus long, l'acétophénone est changée en une masse dure. On la lave avec de l'eau, on la sèche entre du papier buvard et on la dissout dans une quantité d'ether qui ne soit pas trop grande. On filtre du produit secondaire [1]) et on distille l'éther à 50°. Il reste un liquide visqueux qui se prend bientôt en masse en le versant dans une capsule plate. On éloigne un peu de sirop par décantation et en lavant avec une très petite quantité d'éther. Ces liqueurs-mères donnent encore une cristallisation de diphényldinitrosacyle. On gagne ainsi de 100 gr. d'acétophénone 75 gr. de diphényldinitrosacyle presque pur.

La combinaison en question peut être obtenue en cristaux mesurables par une lente cristallisation dans l'acide acétique glacial que la dissout très aisément. Ils ne sont transparents que quand ils sont très petits, et encore deviennent-ils opaques en très peu de temps. Une cristallisation dans très peu d'acide acétique glacial est la meilleure méthode pour se procurer la combinaison tout-à-fait pure.

---

1) B. 21, 2840.

Examen cristallographique du diphényldinitrosacyle,
par M. F. J. P. van Calker.



Type cristallin: monoclinique.
$a : b : c = 1{,}6156 : 1 : 1{,}6021.$
$\beta = 61^{\circ}41'.$
Formes observées:
$c = \{001\}\, o\,P, m = \{110\}\, \infty\, P, o = \{\bar{1}11\} + P,$
$n = \{100\}\, \infty\, \bar{P}\, \infty.$

Petits cristaux incolores, troubles, en forme de tablettes clinorhombiques. Le prisme incliné hémièdre O fait souvent défaut; quand il se présente il n'est développé dans la plupart des cas que de face en bas, ou de derrière en haut. Cependant comme ces facettes manquent chez nombre de cristaux justement au côté, par lequel ils avaient été attachés, on devra bien chercher dans cette circonstance l'explication de ce développement, d'autant plus que les quatre facettes de O se trouvent justement chez ces cristaux qui forment des groupes peu cohérents et qui n'avaient pas éte attachés par une facette *c*. La facette $\{100\}\, \infty\, \bar{P}\, \infty$ ne se trouve que rarement et est toujours peu développée. Les facettes O sont unies; elles ont un vif éclat et donnent de bonnes images. L'une des facettes, *c*, c'est à dire celle sur laquelle le cristal posait en croissant, est creusée ordinairement en forme d'entonnoir; l'autre, celle de dessus, est plus ou moins voûtée. Comme cette dernière, les facettes m du prisme $\{110\}\, \infty\, P$ (elles sont voûtées de même tant soit peu et sans éclat) ne donnent le plus souvent pas d'images nettes dans le goniomètre. En triant les meilleurs cristaux (d'un diamètre de $1—1^1/_2$ m.m.), en mesurant tous les angles d'un grand nombre de cristaux, et en prenant la moyenne de plusieurs déterminations on réussit à obtenir des résultats que ne différaient en partie que de quelques minutes, tandis que cette différence ne dépassait pas 30 minutes dans le cas

le plus défavorable. Pour quelques cristaux plus grands seulement dont les facettes se prêtaient moins à l'examen, les résultats montrent des écarts plus grands; pour cette raison on les a inscrits dans une colonne spéciale, tandis qu'on ne les a pas employés dans le calcul des axes.

	Observé.		Calculé.
		grands cristaux.	
$m : m = (\bar{1}10) : 1\bar{1}0) =$	109°46′45″	109°31′ —	—
$c : m = (001) : (110) =$	74°15′—	75°15′10″	—
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	72°17′45″	71°46′30″	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	—	35°54′15″
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10) =$	33°27′58″	33°8′52″	—

Les déterminations optiques précises des cristaux étaient impossibles à cause de la petite grandeur de ceux-ci et du peu de transparence qu'ils montrent; il ne put être constaté que l'extinction parallèle aux diagonales du pan *c*.

Action de l'aniline sur le diphényldinitrosacyle.

5 gr. de diphényldinitrosacyle sont portés dans 50—75 cM³. d'éther, mêlés avec 5 gr. d'aniline. Aussitôt l'éther devient jaune. On chauffe au refrigérant ascendant au bain-marie. Après quelque temps on voit que sur les parois du matras se fixent de beaux cristaux de benzanilide. Quand ceux-ci n'augmentent plus, on décante la solution éthérique dont l'éther est séparé par distillation. Sur le résidu brun-foncé on verse 20 cM³. d'acide acétique bouillant qui le dissolvent presque momentanément. Cette solution est mise dans une capsule, refroidie par un courant d'eau. Bientôt la solution se prend en masse. Les beaux cristaux brun-foncé en forme d'aiguilles, ainsi obtenus, sont soigneusement essorés à la trompe et séchés à l'air. La liqueur-mère donne encore une ou deux cristallisations, mêlées avec un peu de benzanilide. Le rendement est de 3—4 gr. des cristaux brun-foncé.

Je n'ai pas réussi à trouver la formule de ce composé,

parce que je n'ai pu trouver de méthode satisfaisante de purification. Par cristallisation dans l'acide acétique qui donne des pertes considérables de matière une transformation n'est pas exclue. Il est même assez probable qu'un changement a lieu par ce procédé, parce que la couleur des cristaux en devient plus claire. Dans les autres menstrues ordinaires la matière ne cristallise point. Ayant observé qu'elle se dissout dans une solution diluée de potasse caustique, à la quelle on a ajouté un peu d'alcool, et qu'on peut la précipiter en acidulant la liqueur, j'ai employé aussi cette méthode de purification; cependant le produit obtenu était plus résineux qu'avant l'opération. Je poursuis encore ces tentatives de purification.

Comme je l'ai déjà mentionné plus haut, les aiguilles brunes peuvent se convertir en une matière jaune-clair. Cette conversion a déjà lieu à température ordinaire, quoique assez lentement dans cette condition. On l'atteint beaucoup plus rapidement par échauffement. Cette opération étant très délicate, je n'ai obtenu des résultats satisfaisants que de la manière suivante. 0,5 gr. sont introduits dans une capsule de porcelaine chauffée sur un bain-marie à peu près bouillant. Après quelque temps, la couleur de la matière a changé en brun-jaune clair. Quand ce point est atteint, on mêle une quantité égale du corps primitif avec la matière changée, on chauffe ensuite de nouveau jusqu'au même point, etc. Quand on a converti environ 10 grammes, on fait prudemment monter la température jusqu'à 120°—130°; de cette manière la produit devient plus incolore. L'opération étant bien accomplie, on obtient une matière légère d'une couleur de sable jaune. Quand on chauffe une quantité trop grande de cristaux brun-foncé en une fois, ou quand on fait monter la température un peu trop vite, ils fondent et on acquiert une masse très visqueuse dont on n'obtient que très-difficilement une petite quantité de matière cristallisée. La transition du corps brun en corps jaune s'opère sans altération du poids. 1,59 gr. pesaient après l'opération, 58 gr.

0,4485 gr. du corps brun analogue de dianisyldinitrosacyle et d'aniline (voy. ci-dessous) chauffés, pesaient 0,4473 gr.

0,2000 gr. du même corps chauffés, pesaient 0,1990 gr.

La transition ne peut donc pas avoir son origine en une perte d'eau, d'ammoniaque ou de quelque autre combinaison volatile à température peu élevée.

Après la transition on purifie le corps jaune en le mouillant avec de l'acétone et en l'essorant aussitôt fortement à la trompe. On en sépare ainsi un liquide très visqueux qu'on obtient par évaporation de l'acétone. Sur la nature de la transition on peut faire deux suppositions. L'un des deux: ou la transition est intramoléculaire et le liquide visqueux n'est qu'une résinification de la matière première; ou celle-ci s'est divisée dans le corps jaune et dans un autre composé qui est encore à étudier. Pour le moment je ne saurais me prononcer décidément pour l'une ou l'autre de ces suppositions. Cependant la première me semble la plus probable, vu la composition du nouveau corps, en rapport avec celle du diphényldinitrosacyle.

Après la purification par l'acétone quelques cristallisations dans l'acide acétique concentré suffisent pour obtenir le corps à peu près blanc et avec un point de fusion de 205°.

Il est difficilement soluble dans les menstrues ordinaires. Quand toutes les opérations ont bien réussi, on gagne de 1 gr. des aiguilles brunes 0,7 gr. du corps jaune, deux fois cristallisé dans l'acide acétique.

La formule de la combinaison est $C_{15}H_{11}Az_3O_2$. En voici les analyses:

I.	0,2252	gr.	donnèrent	0,0855	gr.	H_2O	et	0,5644 gr.	CO_2.
II.	0,2067	„	„	0,0872	„	„	„	0,5163 „	„
III.	0,2148	„	„	0,0868	„	„	„	0,5223 „	„
IV.	0,2042	„	„	27,4 cM³. Az. de 13° C. press. bar. 768 mM.					
V.	0,2095	„	„	29,4 „ „ „ 17° C. press. bar. 763 mM.					

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calc. p. $C_{15}H_{11}Az_3O_2$.
C	68,35	68,1	68,0	—	—	67,92
H	4,2	4,7	4,5	—	—	4,15
Az	—	—	—	16,0	16,3	15,85

Détermination cryoscopique du poids moléculaire.

Menstrue employé: phénol. Constante adoptée 75.

Abaissement du point de congélation d'une solution de 0,779 % : 0,21° C.

La solubilité étant petite on ne put obtenir de solution plus concentrée.

	calculé	trouvé
Poids moléculaire	265	274

Solution: 0,785 %; abaissement 0,183° C.; poids moléculaire trouvé: 309.

Composés analogues.

1°. Diphényldinitrosacyle et p-toluidine. 5 gr. de chacune de ces combinaisons sont mélangés ensemble; on y verse de l'éther et on digère au bain-marie au refrigérant ascendant.

La solution se colore aussitôt en rouge, mais il ne se sépare pas de benztoluide. Après quelque temps l'ether est distillé et le résidu cristallisé dans 25 cM³. d'acide acétique concentré, bouillant. On opère ensuite de la manière décrite auparavant pour l'action de l'aniline et l'on obtient ainsi d'abord un composé cristallisé brun qui se convertit par échauffement en une combinaison presque blanche, cristallisant dans l'acide acétique en de belles aiguilles luisantes qui ont un point de fusion de 210°.

Analyses:

I. 0,2006 gr. donnèrent 0,0902 gr. H_2O et 0,5017 gr CO_2.
II. 0,2253 „ „ 0,1025 „ „ „ 0,5650 „ „

	I.	II.	Calc. p. $C_{16}H_{18}N_3O_2$
C	68.2	68,44	68,81
H	4,9	5,06	4,66

2°. Diphényldinitrosacyle et ammoniaque alcoolique 2 gr. de diphényldinitrosacyle sont introduits dans 25 c.M³. d'ammoniaque alcoolique fort, et chauffés en tube scellé au bain-marie à 100° C. pendant 2—3 heures. Ayant acquis la température ambiante le tube s'ouvrit sans pression. En éloignant sur le bain-marie l'ammoniaque restant et l'alcool, on obtint une masse rouge qui, cristallisée dans l'alcool, donnait de belles aiguilles blanches, luisantes et très longues, du point de fusion de 135°. Ici une combinaison brune intermédiaire ne fut pas observée.

Analyse:

0,1515 gr. donnèrent 29,4 cM³. d'azote de 19° C., press. bar 763 mM.

		Calc. p. $C_9H_7Az_3O_2$
Az	22,4	22,2

Cette combinaison est très résistante à l'aniline. On peut la faire bouillir pendant une heure avec ce liquide, sans décomposition considérable. Les alcalis caustiques fixes l'attaquent à 100° avec dégagement lente d'ammoniaque. En la chauffant avec de l'ammoniaque aqueux de 20 % à 150° pendant quelque temps, on obtient une petite quantité d'un corps en d'excellents cristaux longs, solubles dans de l'eau chaude, et très-solubles dans l'alcool. Je n'ai pas étudié ce corps. Par un chauffage plus prolongé avec de l'ammoniaque, la combinaison $C_9H_7N_3O_2$ est complètement décomposée.

3°. Dianisyldinitrosacyle et aniline 1 gr. du dinitrosacyle est dissous par un léger chauffage en 3 gr. d'aniline. Après refroidissement il se forme bientôt une bouillie épaisse de cristaux d'anisanilide [1]). On ajoute 5 c.M³. d'éther et on macère pendant quelques instants; l'anisanilide reste pour la plus grande partie indissoute. On essore à la trompe, on distille l'éther et on cristallise le résidu dans 5—10 c.M³. d'acide acétique. On obtient ainsi des cristaux-rouge-brun qui sont transformés par la méthode, décrite ci-dessus, en

1) R. 10, 218.

un composé presque blanc qui est purifié par une cristallisation dans l'alcool. Son point de fusion est de 185°.

Analye:

I. 0,2139 gr. donnèrent 0,0896 gr. H_2O.
II. 0,1880 „ „ 22,0 cM^3. Az de 11°, press. bar. 770 mM.

	I.	II.	Calc. p. $C_{16}H_{13}Az_3O_3$.
A	4,6	—	4,40
Az	—	14,12	14,24

La réaction de l'ammoniaque et des amines primaires peut donc être représentée par l'equation:

$$R_2 . C_{16}H_8Az_2O_4 + 2\ AzH_2\ R' = RR'\ C_9H_5Az_3O_2 + \\ + R . C_6H_4 . COAzH\ R' + H_2O.$$

Action des amines secondaires sur les dinitrosacyles.

La monométhylaniline n'attaque pas le diphényldinitrosacyle dans les mêmes circonstances que l'aniline (voy. ci-dessus). Après deux jours, l'éther fut distillé; le résidu contenait le diphényldinitrosacyle inaltéré, comme le prouvaient ses réactions et sa forme cristalline. Ce fait est d'accord avec les vues, développées ci-dissous sur la structure de $C_{15}H_{11}Az_3O_2$, comme c'est facile à concevoir.

Etude de la combinaison $C_{15}H_{11}Az_3O_2$, *fondant à* 205° C.

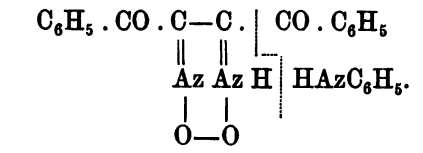
Cette combinaison est d'une grande stabilité, surtout en comparaison avec sa substance mère, le diphényldinitrosacyle. Tandis que celui-ci est facilement décomposé en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré, dans un tube scellé, celle-là résiste à un tel traitement à 110° pendant deux heures, et n'est pas encore entièrement décomposée à 140°. Il s'était formé dans ce cas une matière résineuse, et le liquide acide contenait un peu d'aniline. Le diphényldinitrosacyle est très sensible pour les alcalis caustiques alcooli-

ques qui le décomposent aisément à la température ordinaire; la nouvelle combinaison au contraire se dissout avec couleur jaune dans une lessive de potasse, mêlée avec un peu d'alcool; elle est précipitée de cette solution sans altération par les acides. Il faut la faire bouillir avec une forte lessive de potasse pendant quelques heures pour atteindre sa décomposition. On obtient ainsi de l'ammoniaque, de l'aniline et de l'acide benzoïque.

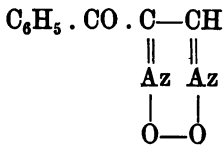
Dosage d'Ag dans le sel d'argent:

0,0809 gr. donnèrent 0.0377 gr. Ag ou 47,0%; calculé 47,2% pour $C_6H_5 . CO_2Ag$.

La formation de l'acide benzoïque indique le groupe benzoyle; sa présence dans la combinaison $C_{15}H_{11}Az_3O_2$ est d'accord avec le fait, trouvé antérieurement [1]), que dans l'action de l'aniline sur le diphényldinitrosacyle seulement un des deux groupes benzoyle qui s'y trouvent est éloigné de la combinaison sous forme de benzanilide. On peut représenter cette decomposition asymétrique de la molécule par le schéma:



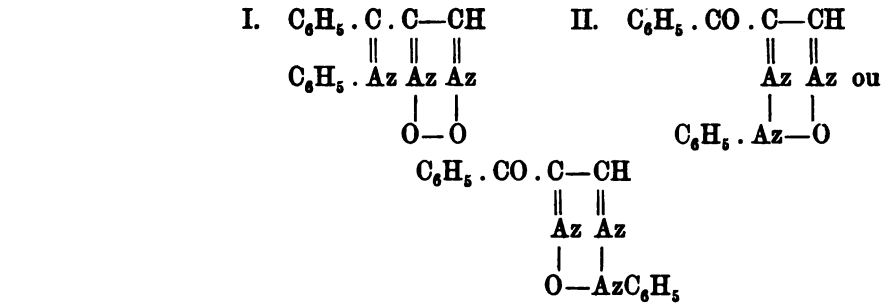
Le reste



, se combinant avec 1 mol. d'aniline, avec perte d'une mol. d'eau, donne un composé de la formule empirique $C_{15}H_{11}N_3O_2$, formule de la combinaison en question. Or, on conçoit que l'aniline peut entrer dans ce reste avec formation d'eau de deux manières, indiquées par les formules:

---

1) B. 21, 2838.



II est clair que la structure II sera à préférer, quand on peut démontrer que le groupe benzoyle se trouve intact dans la combinaison. La formation d'acide bezoïque par l'action des alcalis l'indique déjà; cependant on peut imaginer qu'une combinaison de la structure I donne aussi cet acide par l'action prolongée des alcalis caustiques aqueux. Une preuve plus directe fut trouvée dans l'action de l'aniline sur le corps $C_{15}H_{11}N_3O_2$. Cette combinaison n'est attaquée que par l'aniline bouillante et encore lentement à cette température. On peut faire bouillir une solution de $C_{15}H_{11}N_3O_2$ pendant quelques minutes, sans que ce composé soit attaqué sensiblement. Par le refroidissement il cristallise sans altération. Mais quand on prolonge la durée de l'action à la température d'ébullition pendant $1^1/_2$ à 2 heures, en prenant 1 gr. de $C_{15}H_{11}Az_3O_2$ et de 7—10 gr. d'aniline, il est décomposé.

Pour être sûr qu'un groupe benzoyle ne se forma pas par la présence de l'eau, l'aniline employée avait été rectifiée deux fois sur du sodium, et la combinaison en question séchée pendant quelques heures à 120°. Pendant l'action il se dégage un peu d'ammoniaque.

Après le refroidissement le matras contient une masse noire et visqueuse. On éloigne d'abord l'aniline par de l'acide chlorhydrique dilué, et on digère ensuite la résine noire avec de l'alcool tiède. La solution alcoolique est décolorée par du charbon animal; après quelques cristallisations on en obtient de la benzanilide. Sa forme cristalline caractéristique

ainsi que son point de fusion, trouvé à 162°, le mettent hors de doute. Voici d'ailleurs le dosage de l'azote (Kjeldahl) dans ce composé.

0,1121 gr. donnèrent une quantité de AzH_3, équivalent à 6,2 c.M³. d'acide $^1/_{10}$ normal.

	Trouvé	Calc.
Az	7,7	7,57

La formation de la benzanilide, ne pouvant être expliquée par la formule I, la structure II semble pour le moment la plus probable. Il faut cependant remarquer, qu'elle est en partie basée sur la supposition, que dans la formation de $C_{15}H_{11}Az_3O_2$ et de ses analogues, le groupe $C_2Az_2O_2$ des dinitrosacyles n'a pas subi un changement complet de structure atomique. Quoique les réactions peu énergiques qui font naître ces composés complexes justifient cette supposition, il sera néanmoins prudent de considérer la structure proposée ici seulement comme provisoire.

La benzanilide n'est pas le seul produit de l'action de l'aniline sur $C_{15}H_{11}Az_3O_2$. Après l'extraction avec de l'alcool, il reste dans le produit de la réaction que je viens de décrire une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique concentré. Elle se présente alors en magnifiques cristaux prismatiques, fondant à 235°, qui sont de la diphénylurée.

Voici le dosage de l'azote (Kjeldahl).

0,2130 gr. donnèrent une quantité de AzH_3, équivalent à 19,7 c.M³. d'acide $^1/_{10}$ normal.

	Trouvé	calculé
Az	12,9	13,2

La diphénylurée se forme aussi en faisant bouillir pendant quelque temps de l'aniline, dans laquelle on a dissout du diphényldinitrosacyle.

Action de l'ammoniaque aqueux à haute température sur le diphényldinitrosacyle.

La formation de la diphénylurée que je viens de décrire rappelait l'action de l'aniline sur le mercure fulminant étudiée par M. Steiner. Ce savant observait dans ce procès comme produits de la réaction la phénylurée et la diphénylguanidine. En comparant les formules du mercure fulminant et du diphényldinitrosacyle

$$Hg . C_2N_2O_2 \text{ et } (C_6H_5 . CO)_2 . C_2N_2O_2$$

la formation de derivés semblables de l'urée, d'une combinaison aussi bien que de l'autre, fait naître la présomption que les deux groupes $C_2N_2O_2$ sont identiques. La formation de monophénylurée du mercure fulminant, et de diphénylurée du diphényldinitrosacyle, est bien facile à expliquer; car l'action de l'aniline sur le fulminate a lieu à température ordinaire, celle de l'aniline sur le dinitrosacyle à température élevée. Quand encore ici la monophénylurée est le produit primaire, il est aisément changé à cette température en diphénylurée par l'excès d'aniline qu'il faut employer.

L'identité des deux groupes $C_2N_2O_2$ serait encore plus probable, s'il était possible d'obtenir aussi un dérivé guanidique du diphényldinitrosacyle. Quant à la diphénylguanidine, la possibilité de la trouver entre les produits de réaction de l'aniline et du diphényldinitrosacyle était exclue. Car d'une part l'aniline ne réagit ici qu'à son point d'ébullition (181°); et d'autre part ce dérivé guanidique est résinifié, quand il est porté au-dessus de son point de fusion (147°). Pour démontrer la formation d'une guanidine, partant du diphényldinitrosacyle, il fallut donc avoir recours à un autre procédé.

J'ai réussi en effet à obtenir de la guanidine, quoique en petite quantité, en chauffant du diphényldinitrosacyle en tube scellé avec de l'ammoniaque aqueux de 20 % pendant trois heures à 120°—140°. Le petit rendement de guanidine s'explique par la propriété connue de cette combinaison de se décomposer en ammoniaque et en acide carbonique dans ces mêmes circonstances.

Deux tubes furent pourvus chacun d'un gr. de dinitrosacyle et de 10 c.M³. de l'ammoniaque indiqué. Après être chauffés ils s'ouvrirent sans pression. Le dinitrosacyle avait disparu, et dans les tubes se trouvaient outre le liquide quelques cristaux de benzamide. Après filtration l'excès d'ammoniaque fut chassé sur un bain-marie; on acidifia ensuite avec de l'acide chlorhydrique, et précipita de cette manière l'acide benzoïque. Après une nouvelle filtration le liquide fut épuisé à plusieurs reprises avec de l'éther. Cependant il restait encore quelque coloration qui fut éloignée aussi bien que possible par évaporation du liquide, dissolution du résidu dans de l'eau et filtration. Le chlorure d'ammonium fut éloigné par une nouvelle évaporation de la solution, et un traitement du résidu avec de l'alcool absolu. Après avoir répété quelquefois ces procédés pour éloigner la matière colorante et le chlorhydrate d'ammoniaque, on ajouta au liquide du chlorure d'or. En concentrant on vit se former les aiguilles longues caractéristiques du chlorure double de guanidine et d'or. Cependant cette cristallisation ne semblait pas encore pure; la quantité étant trop petite pour obtenir par une purification prolongée une quantité suffisante de sel double pour l'analyse, j'ai eu recours à un examen cristallographique que je dois de même que celui, donné p. 260, à l'extrême bienveillance de M. VAN CALKER; je prie donc ce savant de bien vouloir accepter mes remercîments sincères.

Examen comparatif du sel d'or double (X), obtenu de la manière décrite, et du chlorhydrate auro-gyanidique (G),
par M. F. J. P. VAN CALKER.

Après avoir fait des expériences de cristallisation avec le sel X, je conclus qu'il se compose principalement du chlorhydrate auro-guanidique. Voici mes raisons.

1. Les cristaux G et X sont tous les deux prismatiques ou aciculaires; ils sont terminés par des facettes semblables.

2. Ils sont jaunes tous les deux et possédent un dichroïsme net et égal.

3. Ils montrent tous les deux de vives couleurs de polarisation qui s'éteignent suivant l'axe allongé des cristaux prismatiques ou aciculaires.

4. On obtient chaque fois des aiguilles possédant les propriétés énumérées dans 1 — 3 en faisant cristalliser dans l'eau:

a. G et X séparément,

et *b.* G + X.

5. En introduisant les aiguilles de G ou de X dans une solution de X ou de G, et de même dans une solution mixte de G et de X, des cristaux identiques croissent sur les premiers, pour la plupart dans la direction de l'axe.

Malgré cette concordance qui semble indiquer l'identité des deux sels on peui cependant constater quelque différence entre G et X.

1. Les cristaux jaunes aciculaires primitifs de X sont accompagnés de nombre de petits cubes d'une transparence parfaite. Par des cristallisations réitérées on ne parvient pas à éloigner ces derniers. Ceux-ci font complètement défaut ou ne se trouvent que sporadiquement dans les cristallisations de G.

2. X cristallise mieux que G.

3. La couleur jaune de G est un peu plus foncée que celle de X.

4. Sur les aiguilles de G de petits cristaux en forme de grains, et dont la couleur jaune-orange est plus foncée, se forment volontiers.

On devrait encore décider par un nouvel examen, si les grains mentionnés dans 4 représentent une modification dimorphe de G, ou si on doit les considérer comme produit de décomposition ou produit accessoire; puis on devrait se rendre compte de la nature des cristaux cubiques, et enfin on devrait déterminer le type, dans lequel les cristaux aciculaires de G et X cristallisent.

Jusqu'à présent G et X me semblent être deux formes

seulement différentes par le mode de leur formation du même composé chimique.

Comparaison des propriétés chimiques du mecrure fulminant et du diphényldinitrosacyle.

Dans le précédent chapitre j'ai décrit des faits qui rendent probable, que les groupes $C_2Az_2O_2$ de ces composés sont identiques. D'autres faits chimiques peuvent donner encore quelque appui à cette hypothèse.

1°. En adoptant la formule $Hg < \begin{matrix} C{=}Az\,.\,O \\ | \qquad\quad | \\ C{=}Az\,.\,O \end{matrix}$ pour le mercure fulminant, sa nature explosive trouve une explication dans le caractère d'hyperoxyde d'une telle combinaison. Or, cette explosivité se retrouve, quoique beaucoup affaiblie, dans le diphényldinitrosacyle. En le chauffant rapidement, il détone avec quelque violence. On aperçoit après l'explosion l'odeur de benzonitrile.

2°. On peut démontrer que dans le fulminate les atomes de carbone sont liés directement, comme il est prouvé aussi pour les dinitrosacyles. En effet, il fut démontre [1]) que le „dibromonitroacétonitrile" $Br_2\,.\,C_2Az_2O_2$ est un produit de substitution directe du fulminate. M. Scholl me communiqua il y a quelque temps, que $Br_2\,.\,C_2Az_2O_2$ donne entre autres de l'oxyde oxalique en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique en tube scellé.

3°. La formation d'hydroxylamine, par le traitement avec de l'acide chlorhydrique des composés contenant le groupe $\begin{matrix} C{=}Az\,.\,O \\ | \qquad\quad | \\ C{=}Az\,.\,O \end{matrix}$, est prouvée par M. Scholl [2]) pour le phénylglyoximhyperoxyde $\begin{matrix} C_6H_5\,.\,C{=}Az{-}O \\ | \qquad\quad | \\ HC{=}Az{-}O \end{matrix}$, et par moi pour les dinitrosacyles. Cette formation n'est pas quantitative comme dans

1) Ce Rec. 10, 84.

2) B. 23, 3504.

le cas du fulminate. En considérant que dans les premiers cas il doit précéder une rupture de liaisons carboniques, avant que le groupe $H_2C_2Az_2O_2$ se forme, et qu'il est donc très vraisemblable que ce groupe ne se forme que pour une petite partie, on ne peut pas attacher beaucoup d'importance à cette différence.

En donnant la formule $\begin{array}{c} HC{=}Az{-}O \\ | \qquad\quad | \\ HC{=}Az{-}O \end{array}$ à l'acide fulminique, on ne peut nier qu'il reste une certaine difficulté pour expliquer pourquoi le composé $\begin{array}{c} C_6H_5 . C{=}Az{-}O \\ | \qquad\quad | \\ HC{=}Az{-}O \end{array}$ ne donne pas des dérivés métalliques comme M. Scholl (l. c). l'a prouvé. Cependant, M. Scholl insiste sur la décomposition facile de ce corps (qui ne peut supporter p. e. une cristallisation dans de l'alcool froid) surtout en présence de matières basiques. Il ne semble donc pas impossible que des sels, quoique formés, sont trop instables pour être isolés.

En adoptant la formule proposée ici pour le fulminate (laquelle je suis d'ailleurs loin de regarder comme prouvée par les analogies, trouvées jusqu'ici), sa formation peut être considérée comme analogue à celle des dinitrosacyles. Comme ceux-ci prennent naissance par l'action de l'acide nitrique sur deux molécules de combinaisons $R . CO . CH_3$, on peut imaginer que le fulminate se forme de deux molécules d'aldéhyde $H . CO . CH_3$, provenant de l'oxydation de l'alcool.

$$2\ R . CO . CH_3 \longrightarrow (R . CO)_2 . C_2Az_2O_2$$
$$2\ H . CO . CH_3 \longrightarrow Hg . C_2Az_2O_2$$

Ce seraient donc les groupes méthyle de deux molécules d'aldéhyde qui produisent, comme chez les cétones, le groupe $C_2Az_2O_2$ du fulminate.

Groningue, Août 1892.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Un produit obtenu par l'action du chlorure phtalique sur la trinitraniline,

PAR M. H. A. ROUFFAER.

Ayant préparé la trinitraniline d'apres les indications de M. CLEMM [1]), j'ai profité de l'occasion pour étudier la réaction que ce produit donne avec le chlorure phtalique. Quand on mélange la trinitraniline et le chlorure phtalique en quantités moléculaires, aucune réaction ne se produit à froid. En chauffant au bain de sable à 160° C., une réaction assez vive se produit et des vapeurs d'acide chlorhydrique s'échappent du tube réfrigérant par lequel le ballon se trouve fermé. On laisse refroidir le ballon dont le contenu se cristallise au bout de quelques minutes. Ensuite on le lave avec de l'éther dans lequel cette substance se dissout à peine. Elle est à peu près insoluble dans l'alcool et la benzine mais, au contraire, très soluble dans le toluène et dans l'acide acétique; avec ce dernier surtout on obtient de beaux cris-

1) CLEMM, Journ. f. pr. Chemie, T. 109, p. 156.

taux. Le point de fusion reste le même après la recristallisation de l'acide acétique; il est prouvé que le produit ne change pas de nature après cette opération. J'ai trouvé le point de fusion à 251° C. La forme des cristaux est prismatique clinorhombique.

Pour l'analyse la substance fut séchée à 100° C. Le dosage m'a donné les résultats suivants.

0.5915 gr. ont fourni 78.5 C. C. d'azote (B = 770,4 t_i = 10°, t_e = 17° C) ou 15.59 p. ct. de Az.

0.3429 gr. ont fourni 0.5924 gr. de CO_2 et 0.0512 gr. de H_2O ou 47.11 p. ct. de C et 1.66 p. ct. de H.

0.4154 gr. ont fourni 0.7135 gr. de CO_2 et 0.0646 gr. de H_2O ou 46.84 p. ct. de C et 1.73 p. ct. de H.

Calculé pour $C_{14}H_{16}Az_4O_{18}$.	Trouvé.		
C = 46.90		47.11	46.84
H = 1.68		1.66	1.73
Az = 15.68	15.59		
G = 35.74			

J'ai déterminé le poids moléculaire d'après la méthode et avec l'instrument de M. Beckmann. L'élévation du point d'ébullition était de 0.049° C. avec 0.1604 gr. de matière dans 23.05 gr. d'acide acétique; en employant la constante trouvée [1]) pour l'acide acétique = 25.3, on calcule pour le poids moléculaire 359.3.

Pour la seconde fois l'élévation était de 0.04° C. avec 0.1270 gr. de matière dans 23,05 gr. d'acide acétique; en calculant on trouve pour le poids moléculaire 348.5.

J'ai aussi fait des expériences avec le toluène. D'abord

1) Zeit. f. phys. Chemie 5, p. 76.

j'ai déterminé, en me servant de la naphtaline, l'augmentation moléculaire du point d'ébullition que je ne trouvais pas indiquée dans la littérature. Pour celle-ci je trouvai le chiffre 31.4. En acceptant ce chiffre, j'ai obtenu 351.8 et 359 comme poids moléculaire (addition faite de 5 p. ct.) [1]).

Le poids moléculaire calculé pour

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C = O \\ C = O \end{matrix} > Az.C_6H_2(AzO_2)_3 \text{ est } 357.3.$$

C'est donc la trinitrophénylphatalimide qui s'est produit d'après l'équation [2])

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C = Cl_2 \\ C = O \end{matrix} > O + H_2AzC_6H_2(AzO_2)_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} C = O \\ C = O \end{matrix} > Az.C_6H_2(AzO_2)_3 + 2HCl.$$

Quand on chauffe 2 molécules de trinitraniline et 1 molécule de chlorure phtalique, il paraît qu'il se forme un autre produit; je suis encore occupé à l'étudier.

Laboratoire chimique de l'Ecole Polytechnique de Delft.

---

1) Voir: Beilage zum Chem. Kalender 1892.

2) Voir, pour la formule symétrique adoptée pour le produit de la réaction, le mémoire de MM. HOOGEWERFF et VAN DORP, ce Recueil XI, p. 84.

Appareil pour l'extraction des gaz dissous dans l'eau,

PAR M. G. J. W. BREMER.

Depuis peu M. F. HOPPE SEYLER publia la description d'un appareil, destiné à extraire les gaz dissous dans l'eau [1]). Occupé depuis plus d'une année d'une étude comparative de la composition chimique de l'eau de la Meuse et de l'eau potable qui, dans la ville de Rotterdam, s'acquiert par filtration de l'eau fluviale, je me suis appliqué dès le commencement à chercher une méthode simple pour l'extraction des gaz dissous dans l'eau. C'est ainsi que j'ai construit un appareil tant soit peu analoque à celui de M. HOPPE SEYLER; je l'emploie pour mon but depuis plus d'une année et j'ai fait avec lui un grand nombre d'analyses.

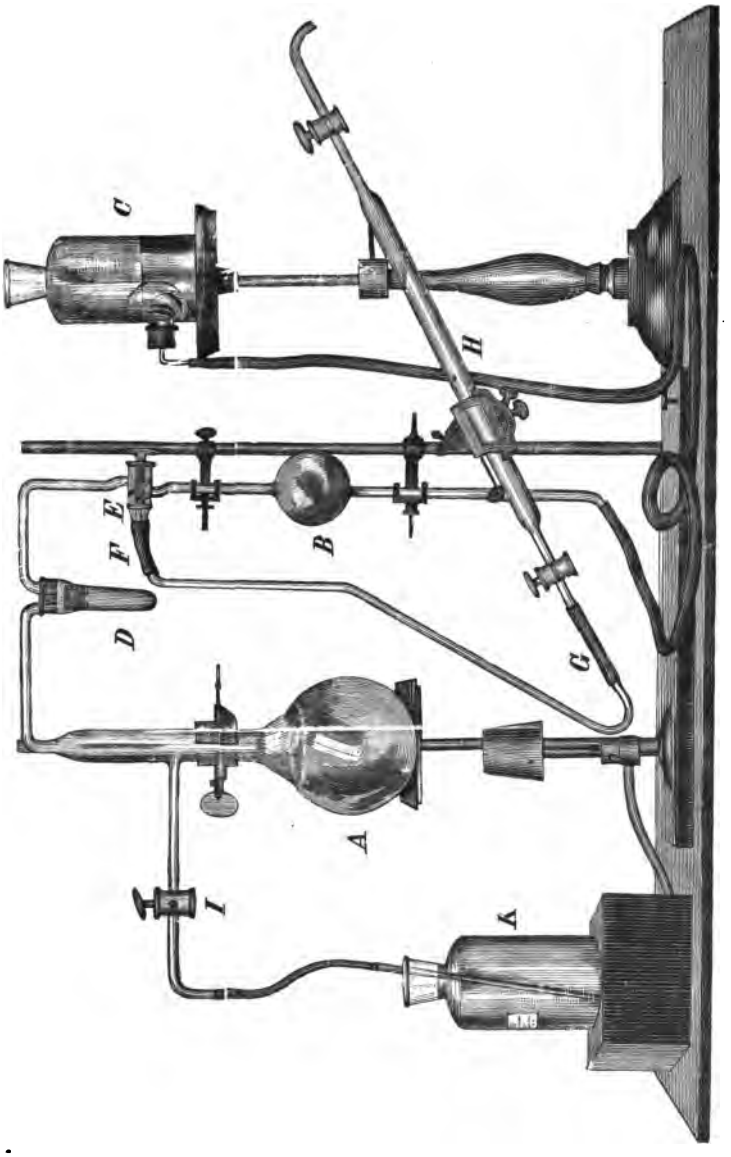
Ce n'était pas mon dessein de donner la description de cet appareil, avant que les résultats de mes analyses fussent publiés, mais le mémoire de M. HOPPE SEYLER m'a fait changer d'avis.

---

1) F. HOPPE SEYLER. Zeitschr. f. Analyt. Chem. 31. p. 368 (1892). Apparat zur Gewinnung der in Wasser absorbirten Gase durch Combination der Quecksilberpumpe mit der Entwickelung durch Auskochen.

La disposition de l'appareil est bien simple.

Il se compose de trois parties essentielles (voir la gravure) :



1°. Le ballon A, destiné à recevoir l'eau que l'on veut débarrasser des gaz dissous.

2°. La pompe à mercure EBC.

3°. Le tube FGH, dans lequel les gaz sont recueillis.

On fait d'abord le vide d'air dans le ballon A dont la capacité est d'environ 600 cM³. Dans ce but on a versé dans le ballon un peu d'eau que l'on fait bouillir. La vapeur d'eau expulse l'air par le tube à robinet I, tandis que le passage est fermé pour la vapeur à la pompe à mercure, en faisant monter le mercure au dessus du robinet à deux voies E. Quand la vapeur sort du tube, celui-ci est plongé dans l'eau à expérimenter. Par le refroidissement de la vapeur l'eau monte dans le tube et pénètre par le robinet I. A ce moment le robinet est fermé et on achève le vide par la pompe à mercure.

Il s'entend que l'on peut aussi commencer par extraire la plus grande quantité d'air du ballon A par une machine pneumatique ordinaire. Le ballon A est hermétiquement uni à la pompe à mercure par le tube D fermé à un bout, et s'évasant en entonnoir à l'autre bout. Il est fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous portant d'une part le tube qui communique au ballon A, de l'autre part le tube communiquant à la pompe. On verse du mercure sur le bouchon et sur le mercure un peu d'eau.

Le ballon B de la pompe n'a qu'une capacité de 135 centimètres cubes. Au moyen du robinet à deux voies E on peut alternativement aspirer l'air du ballon A, ou le transvaser dans le tube FGH. Ce tube est composé de deux parties qui sont unies l'une à l'autre par un épais tube de caoutchouc G, tandis que la jonction avec le robinet E est aussi formée par un épais tube en caoutchouc F. Ces deux tubes en caoutchouc forment pour ainsi dire deux articulations qui permettent de relever le tube H, de sorte que le mercure peut y monter par le robinet E. Quand on achève le vide dans le ballon A par la pompe le mercure pousse en avant l'air aspiré que l'on fait sortir du tube en ouvrant le robinet qui se trouve à son extrémité. Il est clair que

plus tard les gaz extraits de l'eau à expérimenter sont rassemblés par le même jeu dans le tube H.

Le flacon K est totalement rempli de l'eau à expérimenter. Il en contient environ 500 centimètres cubes. On fait entrer cette eau par parties dans le ballon A en ouvrant le robinet J. Chaque fois on chauffe et on aspire le gas dissous par la pompe à mercure. Quand la dernière partie de l'eau passe dans le ballon, il faut avoir soin d'empêcher que le tube sorte de l'eau, et que l'air ambiant pénètre dans le tube. La quantité d'eau transvasée dans le ballon A est mesurée en déterminant celle qui suffit pour remplir de nouveau le flacon K.

L'extraction des gaz exige une demi-heure.

Pour l'analyse, les gaz rassemblés dans le tube H sont transvasés dans l'eudiomètre.

Afin de pouvoir juger du degré d'exactitude que l'on peut obtenir par cette méthode, j'ai d'abord comparé les résultats qu'elle me donna avec ceux que j'ai obtenus par la méthode de M. Schützenberger, modifiée par M. Roscoe.

J'ai expérimenté avec un quart de litre d'eau potable des tuyaux de distribution de la ville.

La quantité d'oxygène dans un litre se trouva:

	Schützenberger.	Pompe d'air.
1.	6.92	6.3
2.	6.41	6.91.

Ensuite j'ai dosé la quantité d'oxygène dans de l'eau distillée que j'avais d'abord saturée d'air, et j'ai comparé cette quantité avec celle que l'eau saturée d'air doit contenir selon M.M. Roscoe et Lunt (Chem. Soc. 1889, p. 569).

Ces expériences et toutes les suivantes ont été faites avec des quantités d'eau d'environ un demi litre.

1. Eau saturée à 16°.5:

Quantité d'oxygène dans un litre.	Selon Roscoe et Lunt.
6.58	6.75

2. **Eau saturée à 14°:**

Quantité d'oxygène dans un litre.	Selon Roscoe et Lunt.
7.22	7.12

J'ai fait aussi quelques expériences pour rechercher si la quantité des gaz dissous, et spécialement celle de l'oxygène et de l'anhydride d'acide carbonique, change dans peu de temps, quand l'eau est gardée dans une bouteille fermée.

Il y a peut-être quelque intérêt de faire part ici des résultats obtenus. On verra que la composition et la quantité des gaz dissous ne varient pas beaucoup, lors même que l'eau reste plusieurs jours dans la bouteille.

Eau de la Meuse.	Air. centim. cubes par litre.	O	CO_2	Oxygène dans 100 parties d'air.	Temps écoulé depuis que l'eau est puisée.
Puisée le 26 févr. 1892.					
Examinée le 26 févr.	26.2	8.76	2.29	33.4	$3^1/_2$ heures.
„ „ 15 mars	25.8	8.44	3.11	32.7	18 jours.
Puisée le 1 avril (Delfshaven).					
Examinée le 2 avril.	26.8	9.25	2.26	34.5	1 jours.
„ „ 19 „	23.6	8.04	3.38	34.0	18 „
Puisée le 1 avril (Feijenoord).					
Examinée le 9 avril.	23.6	7.90	2.42	33.4	8 jours.
„ „ 21 „	22.8	7.73	2.95	33.6	20 „
Puisée le 1 avril (IJsselmonde).					
Examinée le 15 avril	22.6	7.30	1.87	32.2	14 jours.
„ „ 23 „	23.2	7.67	1.50	33.1	22 „
Puisée le 13 mai.					
Examinée le 13 mai	21.34	7.50	2.4	35.1	2 heures.
„ „ 25 „	20.36	6.61	4.28	32.5	12 jours.

Eau potable.	Air.	O.	CO_2.	Oxygène dans 100 parties d'air.	Temps écoulé depuis que l'eau est puisée.
Puisée le 21 juin.	20.2	6.06	4.98	30	0
Examinée „ 21 „	20.6	6.27	6.58	30.4	5 heures.
„ „ 22 „	20.3	6.14	5.88	30.3	29 „
„ „ 24 „	21.1	6.27	8.38	29.7	72 „
Puisée le 25 juin.	19.7	5.38	9.18	27.3	0
Examinée „ 25 „	19.5	5.21	8.83	27.1	4 heures.
„ „ 26 „	19.4	5.17	5.51	26.7	24 „
„ „ 1 juillet.	19.6	5.27	7.60	26.8	6 jours.
Puisée le 7 juillet.	17.4	4.33	7.94	24.9	0
Examinée „ 7 „	17.6	4.42	6.48	25.1	4 heures.
„ „ 8 „	16.8	4.04	5.66	24.0	29 „
„ „ 9 „	17.0	3.53	6.86	20.7	50 „

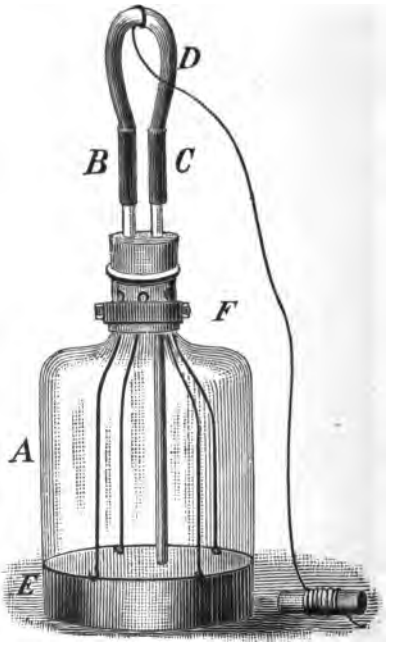
Rotterdam, Novembre 1892.

Bouteille destinée à puiser de l'eau d'une manière simple à une profondeur déterminée,

PAR M. G. J. W. BREMER.

Les appareils employés à puiser de l'eau à une profondeur déterminée sont tous plus ou moins compliqués [1]).

Dans mes recherches je me suis servi d'un appareil assez simple qui peut être de quelque service à ceux qui s'occupent de ce genre de recherches.



La disposition se comprend assez bien par le dessin.

La bouteille est fermée par un bouchon en caoutchouc, percé de deux trous, par lesquels passent deux tubes en verre qui s'évasent en entonnoirs à leur extrémité supérieure. L'un

---

1) Voyez par exemple Kubel—Tiemann, Untersuchung des Wassers, p. 30 etc.

des tubes pénètre jusqu'au fond de la bouteille, l'autre est coupé au-dessous du bouchon.

Le tube B D C est en caoutchouc. Ses deux extrémités, dans lesquelles sont enfoncées des baguettes en verre, sont enfoncées, à leur tour dans les tubes en verre et les ferment complètement.

Une corde de longueur convenable est attachée à ce tube.

Dès que l'on a fait descendre la bouteille à la profondeur désirée, on tire la corde et l'on fait sortir le tube B D C des tubes en verre.

La bouteille est placé dans un vase en zinc dont le fond est chargé de plomb. Ce vase est uni par des fils de cuivre à un anneau qui entoure le cou de la bouteille. L'anneau est en deux parties, qui sont serrées l'une contre l'autre par des vis.

La corde qui doit porter la bouteille est attachée à cet anneau.

Contribution à la connaissance des phosphates de la Floride,

PAR MM. H. J. BUISMAN ET A. R. VAN LINGE.

Dans les dernières années les phosphates de la Floride sont transportés en quantité assez considérable en Europe, et forment une partie non-négligeable des phosphates naturels qui servent aux fabriques de superphosphate pour préparer leurs engrais fertilisants.

M. HOOGEWERFF ayant reçu différent échantillons du phosphate de la Floride, l'analyse nous en fut confiée et nous nous permettons de faire suivre ici les résultats obtenus.

Les phosphates lui furent remis en gros morceaux et pourvus des indications suivantes:

N⁰. 1 mou, de couleur blanche, non chauffé [1]);

N⁰. 2 assez dur, de couleur blanche, chauffé;

N⁰. 3 assez dur, d'une couleur gris-brunâtre, marbré, chauffé;

N⁰. 4 du même aspect que le n⁰. 3, non chauffé.

De ces quatre spécimens une quantité assez considérable fut finement pulverisée et tamisée. Dans ces échantillons

---

1) Sur le chauffage des phosphates en Floride on trouve des détails dans les intéressants articles du dr. A. KELLER dans la Chemiker Zeitung XVI (1892) p. 65, 78, 110: Mittheilungen ueber die Phosphatlager in Florida, auxquels nous renvoyons le lecteur. Dans beaucoup de cas il tient ce procédé pour inutile. S. H.

nous avons dosé l'eau en séchant à 150°, l'acide carbonique en suivant les indications de M. Frésénius (Quant. chem. analyse III Aufl. p. 449), l'acide phosphorique par le molybdate d'ammonium et en opérant comme le prescrit König (Untersuchung landw. u. gewerb. wicht. Stoffe p. 161 et 181), les sesquioxydes de fer et d'aluminium dans I, II et III selon la méthode de Glaser modifiée par Jones (Zeit. f. angew. Chemie. 1891, p. 3), dans IV selon celle de Mac Elroy. Les résultats suivants furent obtenus (les nombres donnés pour l'acide phosphorique sont les chiffres moyens d'au moins deux dosages assez concordants):

	I.	II.	III.	IV.
Eau.	0.77	0.76	0.63	1.10
CO_2	1.36	1.67	2.20	2.51
P_2O_5 [1])	32.65	36.65	34.89	35.49
„ [2])	32.33	36.57	35.09	35.65
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ [3])	2.60	2.65	2.70	1.70

Les quantités de P_2O_5 trouvées équivalent aux quantités suivantes de $Ca_3(PO_4)_2$:

I.	II.	III.	IV.
70.92	79.98	76.37	77.64

Le dosage de fluor eut lieu d'après deux méthodes.

Une fois on employa la méthode décrite récemment par M. Carnot [4]) qui dose le fluor comme K_2SiFl_6.

Nous devons à M. Koomans qui se chargea de ces dosages les chiffres suivants:

---

1) Dosé par M. Buisman.

2) Dosé par M. van Linge.

3) Le fer et l'aluminium sont précipités comme phosphates des sesquioxydes, et la moitié de la quantité trouvée est regardée comme la somme des oxydes.

4) Ad. Carnot, Comptes rendus T. CXIV, n°. 13.

	I.	II.	III.	IV.
Fl	3.29	3.43 3.37	3.40	3.16

Ces teneurs paraissant excessivement grandes, le fluor-apatite n'exigeant que 3.77 °/₀ de Fl, nous avons repris le dosage du fluor, en suivant la méthode que M. Frésénius [1]) décrit p. 431 de son livre déjà cité; dans les échantillons III et IV nous trouvâmes:

	III.	IV
Fl	3.95	3.99

Ces phosphates ne contiennent que peu de chlore à ce qu'il paraît, du moins nous n'avons pu le doser dans l'échantillon IV en traitant celui-ci dans l'appareil qui avant servi pour le dosage du fluor selon Frésénius et en faisant passer les gaz formés par une solution d'azotate d'argent.

Au contraire nos échantillons contiennent de l'iode [2]) quoiqu'en en quantité faible et variable dans les divers échantillons.

Nous avons tâché (v. L.) de doser l'iode en chauffant dans une cornue une grande quantité du phosphate (60.4 gr.) avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique. Les vapeurs qui se formèrent et qui possédaient distinctement la couleur violette propre à la vapeur de l'iode furent condensées dans de l'ammoniaque. De cette solution, acidulée par de l'acide nitrique et précipitée par du nitrate d'argent, nous obtînmes 0.085 gr. de précipité argentique qui, chauffé dans un courant de chlore, perdit en poids 0.027 gr. En admettant l'absence du brome que nous n'a-

---

1) La méthode de M. Ad. Carnot nous paraît supérieure à celle de M. Frésénius, surtout en présence de carbonates. S. H.

2) M. A. P. van der Kolf eut la complaisance de nous faire part de cette observation. Autant que nous savons la présence de l'iode n'a pas été signalée jusqu'ici dans l'apatite ou la phosphorite.

vons pu déceler dans cet échantillon, ces chiffres correspondent à une teneur en iode de 0.058°/₀ [1]).

Ces phosphates, du moins nos. II, III et IV sont exempts de corps azotés, ce qui rend probable leur origine purement minérale.

---

1) Dans un autre échantillon nous avons démontré outre la présence de traces d'iode, celle de traces de brome et d'une faible quantité de chlore. (Hart. Zeit. f. Anal. Chemie 1885, p. 182).

Décembre 1892.

Laboratoire de Chimie de l'Ecole polyt. à Delft.

EXTRAITS.

Contributions à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

XIII.

L'influence, exercée par les substances étrangères dissoutes sur la forme, la pureté et la grosseur des cristaux qui se séparent.

M. RETGERS vient de publier un mémoire assez étendu sur l'influence singulière exercée par des substances de la nature la plus variée sur la forme, la limpidité et les dimensions des cristaux qui se séparent d'une solution saline. Nous tâcherons de donner un aperçu aussi succinct que possible des résultats auxquels l'auteur est arrivé dans ses recherches sur les chlorures des métaux alcalins, et de ses considérations sur la cause du phénomène signalé.

---

1) Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, p. 267—322.

1. L'influence des substances étrangères sur la forme des cristaux.

Jusqu'à présent on n'a donné aucune explication de cette influence dont on connaît plusieurs cas très saillants, comme p. ex. celle de l'urée sur la forme du chlorure sodique.

L'auteur est enclin à admettre que le phénomène doit être attribué à un changement de l'attraction capillaire entre les facettes des cristaux et la substance dissoute qui s'y déposera. Que l'on se représente un cubo-octaèdre de chlorure sodique, entouré d'une solution pure du même sel et d'autre part un cristal pareil, submergé dans une solution de sel sodique contenant de l'urée. On peut admettre qu'au premier cas les facettes du cube auront une attraction capillaire pour le sel pur dissous, supérieure à celle des facettes de l'octaèdre, tandis que le cas contraire se présentera par rapport au sel dissous en présence de l'urée. Selon l'avis de l'auteur on pourra s'attendre au premier cas à la formation ultérieure d'un cube, au second cas à celle d'un octaèdre.

L'auteur ne se montre pas partisan d'autres explications, comme de celle qui est basée sur l'action de la viscosité.

Il faut encore remarquer, que la forme la plus commune d'une substance quelconque n'est pas toujours celle qui s'observe dans les cristallisations d'une solution pure.

2. L'influence des substances étrangères sur la limpidité des cristaux.

Il est notoire que plusieurs composés chimiques (comme p. ex. les aluns), en se séparant à l'état solide d'une solution neutre, forment ordinairement des cristaux limpides, tandis que d'autres (tels que les azotates barytique et plombique) ne paraissent que sous forme de cristaux troubles ou laiteux, phénomène causé par de nombreuses inclusions d'eau-

mère. Tantôt ces inclusions peuvent être assez volumineuses et sont séparées par des parties parfaitement limpides, tantôt elles sont si nombreuses et si petites, qu'on décèle à peine leur présence par l'inspection au microscope.

Remarquons que la richesse en inclusions dépend à un haut degré de la présence de matières étrangères dans la liqueur. Ainsi l'addition d'acide azotique aux solutions d'azotate plombique et barytique a quelquefois pour effet une limpidité parfaite pour les cristaux obtenus.

En général on peut dire, d'après l'avis de l'auteur, que les acides et les alcalis forts, comme la potasse et la soude, favorisent la formation de cristaux purs et exempts d'inclusions.

Avant de se prononcer sur la cause de cette influence mystérieuse des substances étrangères, l'auteur fait la réflexion suivante sur la cause des inclusions d'eau-mère.

Pendant la croissance d'un cristal, celui-ci est toujours enveloppé d'une solution saturée qui passe continuellement par un état de faible sursaturation par le contact avec d'autres parties plus concentrées du liquide. La substance solide dissoute se transporte, pour ainsi dire, par diffusion à travers la solution juste saturée, vers les faces du cristal. Quand cette diffusion se fait régulièrement, la substance solide s'étend sans interruption sur la couche formée précédemment. Dans le cas contraire — et c'est probablement le cas général — où il y a diffusion irrégulière, des courants de solution sursaturée traversent la zone indiquée et n'entrent en contact avec le cristal qu'à quelques endroits déterminés. La croissance du cristal a donc lieu à ces points de contact, les autres parties de la facette restent baignées dans une liqueur saturée à point et ne croissent pas. Il est clair que si celles-ci sont entourées d'autres qui s'accroissent, il doit se former une alvéole remplie de liqueur stagnante et saturée.

A mesure que la diffusion se fait plus régulière et à mesure que les courants de solution sursaturée sont évités

par là, les cristaux se formeront plus réguliers et sans interruption. C'est par là que s'explique le fait bien connu que de grandes quantités de solution (comme on les manie dans les fabriques de préparations chimiques) et une température constante sont beaucoup plus favorables à la production de cristaux volumineux et en même temps purs que les essais de laboratoire, exécutés sur une échelle plus modeste.

Une circonstance qui est d'une importance très réelle dans la formation des cristaux impurs et troubles, c'est la présence de bulles d'air ou de gaz, adhérentes aux facettes des cristaux. Celles-ci ont pour effet que l'eau-mère reste stagnante sur leur circonférence et n'est pas facilement substituée par des courants de liquide sursaturé. Il est clair qu'à une certaine distance de la bulle la croissance du cristal sera paralysée et que par là une certaine quantité d'eau-mère restera incluse qui, par la cristallisation des parties plus éloignées, aura un contour polygone et formera un „cristal négatif".

Tout ce que je viens de dire a rapport à des inclusions relativement grandes et isolées, comme on les trouve dans les aluns, les vitriols, le sel de Glauber, la soude, la salpêtre, etc.

Le phénomène, que les cristaux prennent un aspect laiteux par la petitesse extrême des inclusions, est d'un autre ordre. En effet ici il ne peut être question de bulles d'air ou de gaz, car l'inspection sous le microscope n'en décèle aucune trace, et malgré tous les soins possibles, on ne parvient jamais à obtenir des cristaux limpides; les cristaux les plus exigus restent toujours troubles, et les inclusions sont si regulièrement dispersées sur la masse totale, qu'on ne saurait attribuer le phénomène à l'influence de courants irréguliers dans la zone de solution saturée.

Bien que M. Retgers ne puisse donner une explication satisfaisante de la cause de ce phénomène, il croit qu'ici l'attraction capillaire entre l'eau-mère et la surface du cristal est en jeu.

L'auteur s'est assuré que la viscosité n'a pas d'influence appréciable sur la formation des inclusions; en effet une solution d'azotate plombique contenant de l'acide azotique libre, mais en même temps de la gélatine ou de la glycerine, donne des cristaux limpides, tandis que la solution neutre, exempte de matière visqueuse, ne produit que des spécimens troubles et laiteux.

3. L'influence des matières étrangères sur le volume des cristaux séparés.

Un fait bien connu aux chimistes, c'est qu'il y a une différence énorme entre la grosseur des cristaux produits artificiellement.

M. Retgers voudrait admettre que tous les corps cristallins atteignent sous les mêmes conditions un maximum déterminé par rapport à leur volume.

Cet énoncé est en accord avec les phénomènes qu'on observe à ce sujet pendant la production artificielle de substances cristallisées dans les expériences de laboratoire. Il est bien vrai que la nature produit souvent des cristaux beaucoup plus volumineux que ceux qu'on obtient dans les fabriques de préparations chimiques ou dans les laboratoires, mais il faut prendre en considérations que dans la nature les conditions, surtout celles qui ont rapport au volume de la solution, sont beaucoup plus favorables à la cristallisation lente et régulière que celles qu'on rencontre dans les fabriques et les laboratoires, et il est bien probable que dans la nature même il y aura une certaine limite de volume.

Il est à remarquer que la solubilité relative n'est pour rien dans le phénomène signalé. En effet, bien que les substances peu solubles donnent des cristaux relativement minimes, le contraste des volumes maxima s'observe de même dans des corps de solubilité presque égale. (Exemples: KCl, AzH_4Cl, $KAzO_3$ et $CuSO_4$, $5\,H_2O$ dont la solubilité dans l'eau ne diffère pas beaucoup).

Il en est de même de l'état de sursaturation qui est considéré par quelques chimistes comme très favorable à la formation de gros cristaux; en effet plusieurs sels qui sont peu enclins à produire des solutions sursaturées donnent cependant des cristaux de dimensions considérables.

Mais en admettant même l'influence favorable de la sursaturation sur le volume des cristaux, on ne pourrait nier l'existence d'un maximum de volume, car si on laissait un cristal toujours en contact avec une solution sursaturée, on s'apercevrait bientôt, qu'on ne peut pas faire croître le cristal à l'infini, et que dans cette condition favorable il y a encore une limite pour la grosseur des cristaux.

En cherchant l'explication de ce phénomène énigmatique, l'auteur remarque que les phénomènes observés par lui-même et par d'autres chimistes donnent lieu à la supposition, que les cristaux qui ne croissent plus ont l'air d'avoir, pour ainsi dire, une pellicule inactive. M. Retgers a observé plus d'une fois qu'une baguette en laiton pointue, introduite dans une solution sursaturée d'alun ou de sulfate magnésique, produisait immédiatement une pluie de petits cristaux, tandis que cependant un cristal dont les arêtes avaient la longueur de plus d'un centimètre n'y croissaint plus.

Il existe sans aucun doute une connexion intime entre le phénomène que je viens de décrire et la vitesse de croissance des cristaux qui, très grande au début de la cristallisation, diminue bientôt jusqu'à ce qu'elle devienne imperceptible et à peu près nulle.

L'hypothèse sur l'existence d'une pellicule ou d'une couche extérieure inactive n'est cependant pas suffisante pour expliquer le phénomène; en effet elle mènerait à la conclusion que l'épaisseur de la pellicule augmenterait en même temps que le volume du cristal, ce qui est à peine admissible.

Peut-être trouvera-t-on une explication plus suffisante dans le fait, de plus en plus constaté dans ces derniers temps par l'examen optique des cristaux, que dans chaque individu cristallin il existe des tensions plus ou moins

considérables. Souvent celles-ci sont si considérables que les cristaux, comme ceux de diamant et de béryle (constaté par M. Arzruni), éclatent spontanément et que les cristaux de plusieurs substances (comme l'a observé M. von Hauer) présentent toujours des crevasses. Souvent cependant la tension n'est pas suffisante pour produire ces phénomènes, et en cas elle ne se révèle que par les „anomalies optiques."

En tout cas les tensions dans l'intérieur du cristal qui diminuent de la circonférence vers le centre, et qui augmentent avec le volume de l'individu, auront pour effet que les facettes seront plus ou moins bombées et qu'en même temps les molécules cristallines ne conserveront plus leur position parallèle et se trouveront dans un état anormal, par lequel l'attraction sur les molécules de la solution sera affaiblie. Tantôt cet affaiblissement ne sera pas assez intense pour empêcher la croissance d'un cristal dans des conditions favorables, tantôt le cas contraire se produira et le cristal se refusera à croître.

Abordons maintenant une question de haute importance. Est-il possible de favoriser la formation de gros cristaux par l'addition de substances étrangères?

On pourrait répondre a priori à cette question en admettant que ce sera en effet le cas, quand on pourra augmenter l'état de sursaturation d'une solution par l'addition d'une matière quelconque, mais jusqu'ici on n'a pas fait de recherches qui pussent donner quelque indication à ce sujet; du reste, l'auteur émet des doutes quant au succès de telles tentatives; mais il y a une autre méthode qui mène au même but que la sursaturation provoquée. C'est l'introduction d'une substance dans la solution, donnant avec la matière dissoute une combinaison très instable.

Et en effet on trouve des exemples abondants de cas où l'addition d'un corps étranger, ayant les qualités requises, a une influence favorable sur la production de cristaux volumineux. Ainsi par exemple on constate cette influence

du chlorure cuivrique par rapport à la cristallisation du chlorure sodique; de même une petite quantité de chlorure ferrique tend, suivant les expériences de M. Foullon, à favoriser la production de chlorure ammonique en cristaux volumineux.

En général on pourra admettre que les solutions aqueuses pures offriront les conditions les moins favorables pour la formation de beaux gros cristaux, et que des impuretés ou des matières étrangères introduites avec intention auront presque toujours une influence plus ou moins favorable, ce qu'on peut en général attribuer à la formation de combinaisons facilement décomposables. N'oublions pas de dire qu'il ne faut pas se faire une idée exagérée de cette influence; en effet celle-ci, quoique apparente, ne se fera sentir que jusqu'à certaines limites.

4. Applications des principes exposés sur l'étude des sels haloïdes des métaux alcalins.

Après avoir passé en revue les principaux résultats, obtenus jusqu'ici concernant l'influence de matières étrangères dans la cristallisation de plusieurs sels, M. Retgers donne un exposé minutieux de ses expériences à ce sujet. Nous nous bornerons à en donner un résumé, en renvoyant le lecteur pour les détails au mémoire originel très intéressant.

Chlorure sodique.

Le chlorure sodique se sépare en général d'une solution aqueuse pure, dans des conditions de température très diverses, sous forme de cubes, presque toujours troubles par de nombreuses inclusions d'eau-mère. On rencontre parfois des trémies et une troncature remarquable et assez considérable d'un seul angle du cube. Jamais on n'observe d'octaèdres ou de cubo-octaèdres.

L'addition de matières étrangères a presque toujours une influence favorable sur la pureté et la limpidité des cristaux. Ce sont surtout les acides forts, les bases énergiques (les alcalis p. e.) et plusieurs sels métalliques (Fe_2Cl_6, $CuCl_2$, à moindre degré $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ et $HgCl_2$) dont l'effet est très saillant. D'autres substances, parmi lesquelles je dois nommer AzH_3, Na_2SO_4, $NaAzO_3$, $NaClO_3$, $Na_2S_2O_6$, n'ont aucune influence perceptible.

L'influence des matières étrangères sur la grosseur des cristaux est presque toujours à peine sensible; les chlorures ferrique et cuivrique font exception à cette règle.

Quant à la forme des cristaux, elle reste presque toujours la même. Une tendance bien perceptible à former des octaèdres se manifeste dans une solution contenant de l'urée, du chlorure chromique on du chlorure cadmique. Les octaèdres les plus beaux se forment sous l'influence de l'urée. Il est à remarquer que par la cristallisation de l'alcool chaud on voit parfois paraître des cubo-octaèdres. Les autres substances, tant organiques qu'inorganiques, sont sans effet. L'auteur présume que l'apparition de la facette de l'octaèdre n'est souvent que l'indice de la formation d'une trémie ou de la troncature d'un angle du cube.

Chlorure potassique.

Les substances dont l'effet a été étudié par M. Retgers sont: l'urée, la potasse caustique, l'iodate potassique, le chlorure mercurique, l'oxyde plombique, plusieurs hydrocarbures, les chlorures de Ca, Mg, Zn, Cd, Ni, Co, Mn, Cu, le chlorure ferrique et le chlorure plombique.

Le résultat des expériences a été, que les matières étrangères ont en général une influence beaucoup moins prononcée sur la pureté des cristaux du chlorure potassique que sur celle des cristaux du sel marin.

L'iodate potassique seul déterminait la formation de cristaux limpides et plus gros qu'on ne les obtient ordinairement.

L'influence du chlorure plombique est très remarquable; l'addition de ce sel qui du reste forme un sel double avec le chlorure potassique a pour effet, que ce dernier sel se sépare sous la forme d'octaèdres et de cubo-octaèdres. La potasse caustique et le carbonate potassique favorisaient la formation de cristaux limpides.

Les autres substances essayées n'avaient point d'effet sensible sur la cristallisation; insistons; surtout sur le fait que l'urée qui joue un rôle si remarquable dans la formation d'octaèdres de NaCl, n'a qu'une médiocre influence sur la cristallisation du chlorure potassique, et ne donne lieu qu'à la formation de quelques cubo-octaèdres et cubes tronqués à un des angles. Probablement on doit attribuer ce phénomène à la non existence, ou en tout cas l'instabilité, d'une combinaison avec l'urée, analogue à celle que forme le sel marin.

Quant à la forme cristalline du sel séparé d'une solution aqueuse pure, c'est ordinairement le cube, parfois fortement tronqué à un seul de ses angles.

Bromure et iodure potassiques.

Ces deux sels cristallisent de leur solution aqueuse pure sous forme de cubes beaucoup plus volumineux que ceux du chlorure potassique, et en outre d'ordinaire très limpides. Au cas où le sel a une tendance à produire des cristaux troubles (comme dans les essais sous le microscope), une petite quantité de potasse caustique ou de carbonate potassique suffit pour amener la limpidité parfaite des cubes qui, quoique d'ordinaire très parfaits, présentent quelquefois des angles émoussés par les faces de l'octaèdre. On observe quelquefois ces facettes très distinctement aux gros cristaux naissant dans une grande quantité de liquide.

Les expériences faites sur l'influence de matières étrangères (l'urée, de nombreux bromures et iodures métalliques) ne donnèrent aucun résultat quant à une variation de la forme cristalline.

Chlorure ammonique.

Comme on le sait, le chlorure ammonique cristallise ordinairement sous la forme de trapézoèdres aigus, forme hémiédrique du leucitoèdre 3 O 3. Tschermak fut le premier qui, en 1881, reconnut à des cristaux de ce sel la hémiédrie plagiédrique ou gyroédrique. Une combinaison très commune, c'est celle du trapézoèdre 3 O 3 avec un icositétraèdre 2 O 2. En outre on rencontre parfois d'autres formes plus compliquées.

Il n'est pas facile d'obtenir des spécimens quelque peu volumineux montrant ces formes remarquables. Une solution aqueuse ne produit ordinairement que de petits grains cristallins ou des squelettes imitant des feuilles de fougère; celles-ci se réduisent aux trapézoèdres nommés ou à leur combinaison avec l'icositétraèdre. (Ce ne sont donc pas des octaèdres enchaînés, comme le prétendent quelques auteurs). L'addition d'une petite quantité de chlorure ferrique tend à produire des facettes très nettes aux branches cristallines du sel qui souvent sont arrondies. Il est encore à remarquer que les petits grains cristallins du chlorure ammonique sont toujours très limpides et massifs, ou ne contiennent que des inclusions assez volumineuses.

Quant à l'influence des matières étrangères sur la cristallisation de ce composé, voici les résultats obtenus par l'auteur.

L'urée produit des cubes limpides, nettement terminés et dépourvus d'autres facettes cristallines.

Le même phénomène se manifeste sous l'influence des sels Fe_2Cl_6, Cr_2Cl_6, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $(AzH_4)_2SO_4$, $(AzH_4)_2MoO_4$ et, quoipue à un degré beaucoup moindre, sous celle de $CdCl_2$, $ZnCl_2$ et $HgCl_2$.

Le chlorure aluminique au contraire, aujouté en proportion assez forte, provoque la formation d'octaèdres.

L'action très remarquable de plusieurs de ces sels (comme de Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6, $ZnCl_2$ etc.) est de corriger la forme arrondie

des grains de chlorure ammonique, de sorte que ceux-ci, transportés dans une solution mélangée et saturée de AzH_4Cl, obtiennent bientôt des contours polygonaux nettement terminés.

Les sels $PbCl_2$, $SnCl_4$, $AuCl_3$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, l'ammoniaque sont sans action, ainsi que les acides chlorhydrique, phosphorique et borique et enfin la plupart des sels ammoniques.

Les trémies, si fréquentes dans la cristallisation des chlorures potassique et sodique, ne se rencontrent pas parmi les formes cristallines du chlorure ammonique.

Bromure ammonique.

Le bromure ammonique se comporte en général, lors de la cristallisation d'une solution aqueuse pure, comme le chlorure. L'addition d'urée, de chlorure chromique et de bromure plombique provoque la formation de cubes. Les autres bromures métalliques essayés, notamment les bromures ferrique et ferreux, ainsi que le bromure de nickel, ne produisent aucun effet.

Iodure ammonique.

L'iodure ammonique diffère des deux sels haloïdes précédents en tant qu'il ne forme pas des masses cristallines en forme de feuilles de fougère, mais des cubes limpides et nettement terminés, même dans une solution aqueuse pure. Souvent en rencontre des cristaux dont un des angles est émoussé, comme on l'observe aux individus de chlorure potassique.

La plupart des substances étrangères ajoutées (urée, CdI_2, HgI_2, AgI) n'ont aucune influence sur la forme; l'addition au contraire d'une petite quantité de chlorure ferrique [1]),

1) En ce cas il se forme de l'iodure ferreux et de l'iode libre. En évaporant quelque peu la solution brune saturée de AzH_4I, on obtient par le refroidissement des octaèdres nettement terminés.

celle d'une quantité plus abondante de chlorure chromique ou d'un peu d'iodure plombique détermina la formation d'octaèdres. Sous l'influence des deux premiers sels il se forme en outre quelquefois des cubo-octaèdres.

A. C. O.

Contributions à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

XIV.

Sur les anomalies dans la formation de cristaux mixtes.

Jusqu'ci on a admis généralement que la condition principale pour la formation de cristaux mixtes, c'était l'analogie chimique des substances entrant dans la combinaison. Les exceptions à cette règle, mentionnées par-ci par-là dans la littérature chimique, étaient attribuées pour la plupart à des observations incomplètes et à des erreurs d'analyse. Cependant en 1883 M. O. LEHMANN [2]) découvrit la propriété remarquable du chlorure ammonique de former des cristaux mixtes avec des substances d'un caractère chimique entièrement différent, comme les chlorures ferreux, ferrique, nickeleux, cobalteux, manganeux et cadmique.

M. RETGERS a pris à tâche de répéter et d'étendre les recherches de M. LEHMANN avec le but de décider, si le résultat des expériences forcerait à nier la nécessité de l'isomorphisme pour l'existence d'une mixtion intime comme on l'observe dans les cristaux mixtes, ou si, au contraire, les

---

1) Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, p. 385 et suiv.

2) Zeitschrift für Krystallographie, 8, 483.

phénomènes constatés doivent être considérés comme des exceptions rares et inexpliquées jusqu'ici.

Remarquons que l'hypothèse d'un isomorphisme du chlorure ammonique avec les chlorures métalliques nommés serait tout à fait arbitraire et contraire aux idées généralement admises concernant l'essence de l'isomorphisme.

Les résultats obtenus par l'auteur dans ses expériences, plusieurs fois réitérées, s'accordent presques en tous points avec ceux de M. Lehmann. Tandis que auparavant l'idée lui était venue que les cubes de sel ammoniac, coloré par le chlorure ferrique, devaient jeur couleur à de nombreuses inclusions microscopiques, il a pu se convaincre comme M. Lehmann que la teinte uniforme que prennent les cristaux nommés doit être attribuée à une mixtion intime.

Il est bien frappant que ces cubes jaunâtres offrent des anomalies optiques considérables; les cristaux sont d'ordinaire composés de quatre secteurs montrant une double réfraction assez forte, se révélant par de vives couleurs de polarisation et en second lieu par un polychroïsme intense.

Les autres chlorures, déjà essayés par M. Lehmann, donnaient des résultats analogues; ainsi il était facile d'obtenir des cubes colorés en rose très faible par la cristallisation du sel ammoniac dans une solution contenant du chlorure cobalteux. L'addition de chlorure nickeleux donna lieu à la formation de cubes colorés en jaune pâle.

L'auteur déduit de ces phénomènes de coloration que le cobalt se mélange au sel ammoniac à l'état de $CoCl_2 . 6\,aq$, tandis que le nickel y paraît à l'état de chlorure anhydre.

De même que les cubes colorés en jaune par le chlorure ferrique, ceux qui contenaient les chlorures de Co, Fe ($FeCl_2$), Mn, Ni et Cd montraient le phénomène de double réfraction, quoique souvent à un degré plus faible. Les cristaux croissant dans une solution de chlorure cadmique, contenant un grand excès de sel ammoniac, montraient distinctement la division en secteurs et la double réfraction. M. Lehmann constata que de pareils cristaux éclataient parfois et se di-

visaient spontanément en plusieurs morceaux par la forte tension à leur intérieur.

Les propriétés que nous venons de signaler furent observées de même par l'auteur en employant les chlorures zincique et chromique; les expériences avec les chlorures magnésique et aluminique, au contraire, donnèrent un résultat négatif; l'addition du chlorure cuivrique détermina la formation de rosettes à peine colorées et montrant à peine le phénomène de la double réfraction.

Quant aux séries d'autres sels essayés par l'auteur, voici les principaux résultats auxquels il est arrivé.

Bromure ammonique et bromure ferrique. Résultat nul (ce qui est assez remarquable en regard des phénomènes observés dans les expériences avec AzH_4Cl et $FeCl_6$).

De même les sels $FeBr_2$, $NiCl_2$, Cr_2Cl_6, Al_2Cl_6 n'exerçaient aucune influence. Le bromure plombique seul détermina la formation de cubes montrant distinctement les secteurs à double réfraction très forte.

Iodure ammonique. Résultat négatif sous l'influence de FeI_2 CdI_2, HgI_2, AgI et PbI_2.

Azotate ammonique. L'addition de l'azotate ferrique, de l'azotate cuivrique et de l'azotate cobalteux ne produisit aucun effet. Le sel se séparait sous la forme de prismes incolores.

Sulfate ammonique. Les sulfates ferrique et cuivrique n'exercaient aucune influence sur la cristallisation de ce sel.

Chlorure méthylammonique et chlorure ferrique. Point de coloration; le sel se séparait à l'état pur.

Chlorures potassique, rubidique, césique, thalleux, argentique et sodique. Les cristaux des sels simples se séparant d'une solution mélangée de chlorure ferrique sont tout à fait incolores et isotropes. Remarquons qu'il existe cependant des sels doubles

plus ou moins solubles, contenant Fe_2Cl_9 et une ou plusieurs molécules de chlorure alcalin etc.

Il est bien remarquable, en regard de ces résultats négatifs, que le chlorure lithique puisse former des cubes colorés en cristallisant d'une solution chaude contenant du chlorure ferrique et un grand excès d'acide chlorhydrique. Les cristaux sont divisés en secteurs fortement dichroïtiques, ayant alternativement une couleur rougeâtre et jaune pâle. L'influence de l'acide chlorhydrique dans cette expérience est attribuée par l'auteur à la formation de chlorure lithique anhydre (l'on sait que le sel se combine avec $2\,H_2O$ en cristallisant d'une solution aqueuse froide).

Les chlorures cobalteux et cuivrique cependant n'exerçaient aucune influence, même en présence d'un excès d'acide chlorhydrique.

Abordons maintenant la question, si l'isomorphisme est pour quelque chose dans les phénomènes remarquables, que nous venons de connaître.

L'auteur est enclin à donner a priori une réponse négative. En effet, sans nous arrêter à la double réfraction extraordinaire pour des mélanges vraiment isomorphes et au manque des deux conditions principales de l'isomorphisme (l'analogie de forme et de nature chimique), il faut remarquer surtout que le principe de la réciprocité, reconnu comme général sur le terrain de l'isomorphisme, manque totalement ici. Car, si nous voulions admettre l'isomorphisme de AzH_4Cl d'une part avec Fe_2Cl_6, $FeCl_2$ $NiCl_2$ etc. d'autre part, on serait forcé de reconnaître de même l'isomorphisme de Fe_2Cl_6 avec $FeCl_2$, $NiCl_2$ etc., conclusion absurde et qui, en outre, est en contradiction avec les résultats de l'expérience.

La faculté du chlorure ammonique et en quelque sorte celle du chlorure lithique de se mélanger aux chlorures métalliques est, somme toute, un phénomène isolé et d'un ordre spécial, qu'on pourrait expliquer peut-être par une structure interne particulière et anomale. Il est à remarquer que cette faculté ne se retrouve pas dans d'autres sels ammoniques.

Il n'est pas facile de répondre d'emblée à la question à quel état les sels de divers métaux se mélangent avec le chlorure ammonique; l'auteur est enclin à admettre qu'en général ils s'y trouvent à leur état d'hydratation ordinaire (ainsi p. e. comme $FeCl_2 + 4\ Aq$, $CoCl_2 + 6\ Aq$, etc.). Cependant, comme le sel ammoniac contenant du chlorure nickeleux a une couleur jaune, tandis que un contenu de chlorure cobalteux lui donne une teinte rose, il se peut bien que le premier chlorure se trouve dans le sel ammonique à l'état anhydre et le second à l'état hydraté. Quant au chlorure ferrique il est bien probable qu'il entre dans le chlorure ammonique à l'état de sel double. L'auteur suppose que les divers sels anisotropes, absorbés par le chlorure d'ammonium isotrope, sont disséminés avec leur propre forme cristalline parmi les molécules du sel principal. Cette hypothèse est basée sur la double réfraction très considérable et la division en secteurs qu'on observe dans les cubes du chlorure ammonique.

On pourrait se demander, après le résultat des expériences citées, si le chlorure d'ammonium a encore la faculté de former des mélanges intimes avec d'autres substances d'une nature entièrement hétérogène. L'auteur, pour répondre à cette question, a encore exécuté des expériences avec des sels de la nature la plus diverse, comme le permanganate ammonique, le chromate ammonique, le cuprate ammonique, les chlorures des métaux alcalino-terreux, les chlorures aurique, mercurique et stannique, les aluns, le chlorate sodique et quelques autres sels réguliers, etc. Toutes ces expériences ne donnèrent aucun résultat; le molybdate ammonique seul semblait se mélanger en petite quantité au chlorure d'ammonium; on pouvait constater que les cubes de ce sel avaient une marge présentant le phénomène de la double réfraction.

XV.

Sur la place occupée par le tellure dans le système périodique.

Dans un mémoire antérieur [1]) M. Retgers a fixé l'attention sur le fait, que le tellurate potassique ne forme pas de cristaux mixtes avec le manganate potassique, et émet des doutes sérieux sur l'existence de l'isomorphisme du tellure avec le soufre et le sélénium; il admet au contraire l'analogie chimique de cet élément avec les métaux tétravalents et explique par là son poids atomique, supérieur à celui de l'iode.

La justesse de l'opinion énoncée par l'auteur a été contestée par M. Müthmann [2]). Ce savant a démontré [3]) que les cristaux microscopiques du sélénium métallique s'accordent, quant à l'aspect extérieur et à la grandeur des angles, avec ceux du tellure. (Ce sont des prismes avec des rhomboèdres presque cubiques). Selon les observations de M. v. Foullon les cristaux de tellure natif qui nous viennent de Faczebaja en Transylvanie contiennent environ 6 °/₀ de sélénium. En se basant sur ces deux faits capitaux, M. Müthmann admet positivement l'isomorphisme du tellure avec le sélénium, et est d'avis qu'on a donné au premier élément la place dans le système périodique qui lui appartient.

L'auteur tâche de réfuter les arguments de M. Müthmann en remarquant:

1°. Que les éléments libres cristallisent presque exclusivement dans le système régulier et le système hexagonal, et que la forme de rhomboèdres presque cubique s'observe très fréquemment pour des cristaux d'éléments à l'état libre, pour des minéraux de diverse nature et pour des composés artificiels. Il semble donc sujet à question de se

---

1) Voyez ce Recueil X, p. 251.

2) Zeitschrift für physik. Chemie VIII. 396.

3) Zeitschrift für Krystall. 17, 336.

décider sur l'existence de l'isomorphisme en observant la ressemblance de forme cristalline rhomboédrique, sans que celui-ci soit prouvé d'une autre manière plus convaincante. Le hasard en ces cas peut jouer souvent un rôle important.

2°. Que le contenu du sélénium d'environ 6°/₀ dans le cristaux opaques de tellure natif n'est pas une preuve directe de l'existence de l'isomorphisme. Il est notoire que les minéraux contiennent fréquemment des inclusions considérables de matières étrangères, visibles et apparentes dans les corps transparents, mais occultes dans les substances opaques et intransparents où elles ne se révèlent qu'en attaquant des plaques polies par les acides dilués. Les expériences exécutées par divers savants dans cette direction doivent donner la conviction que de tels minéraux opaques sont très impropres à décider sur la question si délicate de l'isomorphisme. Remarquons en outre que les cristaux examinés par M. v. Foullon étaient très impurs et contenaient, outre 5.8 °/₀ de sélénium, encore 12.4 °/₀ de FeS_2 et 1.1 °/₀ de quartz. Or, quel droit a-t-on de considérer les deux dernières substances comme impuretés en mélange mécanique avec la masse principale, et d'expliquer la présence du sélénium par la formation de cristaux mixtes. Ce dernier élément pourrait très bien être isolé dans la masse, soit à l'état de sélénium métallique, soit à l'état de $FeSe_2$ ou d'une autre combinaison possible.

Remarquons encore que le bismuth natif contient presque toujours quelques centièmes d'arsénic, de soufre et de tellure. On considère toutes ces substances comme étant en mélange mécanique, et non pas comme prenant part à la constitution d'un cristal mixte. Cette opinion cependant n'est pas basée sur une observation sérieuse, mais issue des résultats obtenus dans les expériences de laboratoire exécutées sur des corps purs. Que dirait on, si la présence du tellure dans le bismuth était considérée comme preuve de l'isomorphisme des éléments Te et Bi?

L'auteur finit par remarquer qu'il n'a admis que la

possibilité d'une analogie chimique entre le tellure et les métaux tétravalents et que, somme toute, la question discutée attend encore une décision ultérieure.

A. C. O.

Contributions à la connaissance de la réfraction moléculaire,

PAR M. J. F. EIJKMAN [1]).

L'auteur se propose de continuer ses recherches sur la réfraction moléculaire, en commençant par donner dans le mémoire présent quantité de résultats réfractométriques de substances que M. MERLING a eu l'obligeance de lui céder pour ce but. La première série de ces recherches a pour titré :

I. Substances reçues de M. MERLING.

Dans cette partie l'auteur traite de la tropine, de la pseudotropine, de l'ecgonine, de la tropidine et de quelques dérivés de la pipéridine, de dérivés de la pyrrolidine, d'une pipécoline et de quelques allylcarbinamines; ensuite des deux biallyles, du tropilène, du tropilidène, et en dernier lieu de l'acétonylacétone.

Les résultats numériques ont été réunis dans un tableau, contenant le poids spécifique et le volume moléculaire, les indices de réfraction N_α, N_β et N_A pour $H\alpha$, $H\beta$ et A, la réfraction moléculaire, la dispersion ($N\beta$—$N\alpha$) et la dispersion moléculaire ($\beta - \alpha$)MV. On trouve de même dans le tableau la réfraction moléculaire, calculée d'après les formules en n et en n^2, et les formules en A et en A^2 [2]), ainsi que la réfraction moléculaire, calculée à l'aide des constantes ordinaires [3]).

---

1) D. Ch. Ges. **25**, 3069 (1892).

2) Voir sur ces formules le mémoire de M. J. W. BRÜHL: Ann. Ch. Ph. **235**, p. 1—106.

3) l. c. 35; Zeitschrift f. phys. Chem. I, 311; III, 1226.

Pour l'azote ces constantes sont 5.35 (formule en A), resp. 2.87 (formule en A^2), en cas que l'azote soit combiné avec trois atomes de carbone. Quand ceci n'est pas le cas, comme p. e. dans la pipéridine (où deux atomes de carbone sont liés à un atome d'azote), il faut prendre pour l'azote d'autres valeurs optiques, à savoir 5 (formule en A) et 2.68 (formule en A^2), se basant sur la réfraction atomique de l'azote, trouvée par l'auteur pour ces substances, soit 4.93—5.04 (formule en A). Quand l'azote était combiné avec tros atomes de carbone, l'auteur trouva la réfraction atomique égale à 5.27—5.62.

Les réfractions moléculaires trouvées et calculées offrent très peu de différence (voir ci-dessus et le mémoire original p. 3071), quand on se sert des formules chimiques proposées par M. Merling. L'auteur en conclut, que la théorie proposée par M. Brühl, concernant l'état saturé optique des combinaisons à chaîne fermée, peut s'appliquer encore, quand il s'agit d'une telle chaîne fermée par un atome d'azote; cette théorie permet de choisir entre une telle chaîne et une liaison double à chaîne ouverte. C'est ainsi que, pour prendre un exemple, les formules suivantes répondent aux valeurs trouvées et calculées, à savoir pour la pipéridine:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad CH_2 - CH_2 \end{array} > AzH,$$

et la diméthylpipéridine:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Az(CH_3)_2,$$

d'après lesquelles le dernier corps serait par conséquent à exprimer par une chaîne ouverte avec une liaison double (entrevue déjà par M. Ladenburg, cette formule fut démontrée expérimentalement par M. Merling).

M. Eijkman compare (comme il l'a fait dans des mémoires antérieurs) la réfraction moléculaire avec la dispersion moléculaire. En comparant les corps isomères on voit que la première donne des valeurs plus grandes chez ceux qui ont une

liaison double, que chez ceux qui possédent une chaîne fermée; on obtient un maximum, quand l'azote est combiné avec trois atomes de carbone différents. La dispersion moléculaire accroît de même parallèlement dans ce sens, ainsi que le volume moléculaire. L'auteur fait observer la différence qui existerait entre les substances dont il a été question plus haut et les dérivés allyl- et propényl-benzoïques, en ce que ce ne serait pas chez ces derniers corps le volume moléculaire, mais la densité (et aussi le point d'ébullition, le point de fusion, etc.), qui accroît parallèlement avec la réfraction et la dispersion moléculaire. Cette différence se rencontre encore chez les deux biallyles et les méthyltropidines, de même que chez le tropilidène vis-à-vis du toluol, la densité (etc.) croissant parallèlement avec la réfraction et la dispersion moléculaires (voir le mémoire original p. 3075). L'auteur discute aussi la structure du hexoylène.

Une transformation du biallyle (point d'ébullition 60°—61°) dont la formule est probablement:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$$

dans l'autre biallyle (point d'ébullition 80°—83°), vraisemblablement de la structure:

$$CH_3 - CH = CH - CH = CH - CH_3,$$

ne se réalisait pas en chauffant avec une solution alcoolique de potasse.

En vue des données optiques quant au tropilidène, M. Eykman conclut, que la liaision double extracyclique (en dehors de la chaîne fermée):

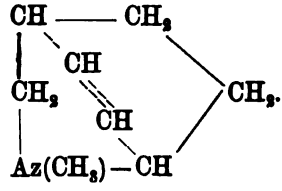
$$\begin{array}{l} CH = CH - CH_2 \\ \quad\diagdown CH = CH \end{array} > C = CH_2,$$

donne un effet optique relativement plus grand, que ce ne serait le cas, si cette liaison double était placé dans la chaîne fermée (toluol). La même observation se présente

chez les méthyltropidine α et β. Les constantes optiques trouvées pour le tropilène de M. Ladenburg:

$$HOC - CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH = CH \end{matrix} > CH_2,$$

se trouvent de même d'accord avec cette formule, donnée par M. Merling; elles laissent seulement des doutes quant à la position de la liaison double. La tropidine, la tropine et l'ecgonine donnent des réfractions moléculaires inférieures à celles qui sont calculées avec les constantes ordinaires. La réfraction atomique de l'azote, déduite des réfractions trouvées de ces substances (celles du carbone et de l'hydrogène prises comme constantes), est relativement plus petite que la valeur ordinaire 5.35 (formule en A^2); d'après l'auteur ceci trouve peut-être son explication dans la présence d'une liaison bicyclique, suivant les formules récentes de M. Merling; pour la tropidine p. e. ce savant donne la formule suivante:



La pseudotropine (oscine de M. Hesse) donne pour la réfraction moléculaire des valeurs qui ne sont pas du tout d'accord avec la formule $C_8H_{15}AzO$, mais qui répondent assez bien à $C_8H_{13}AzO_2$ (Schmidt, Hesse). Les valeurs optiques trouvées font de même adopter par l'auteur dans ce corps une liaison bicyclique, sans liaison double de carbone. Enfin M. Eykman termine son intéressant travail en donnant les constantes optiques pour l'acétonylacétone, faisant encore partie de la collection cédée à l'auteur par M. Merling.

On attribue ordinairement à ce corps la formule de structure:

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3,$$

mais M. Nef fait observer, que la formule suivante serait plutôt à préférer:

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH - CH = \underset{\underset{OH}{|}}{C} - CH_3$$

(il donne une formule analogue à l'éther acétylacétique, etc.). La réfraction moléculaire trouvée par l'auteur est pourtant assez bien d'accord avec celle qui a été calculée pour la première formule, et M. Eykman ne trouve pas, pour le moment, des raisons d'accepter la seconde formule de structure.

E. M.

Dosage du calcium dans les Phosphates Thomas,

PAR M. A. F. HOLLEMAN [1]).

En examinant les méthodes recommandées dans les dernières années pour les dosage du calcium dans les phosphates, l'auteur trouva, qu'elles sont inexactes quand on a affaire a un phosphate riche en manganèse et en fer, comme le phosphate Thomas; la chaux obtenue contenait toujours du fer et du manganèse.

La belle méthode de M. Classen [2]) donnait toujours, quand on l'employait pour l'analyse de ce phosphate, une chaux contenant les impuretés nommées; en répétant l'opération on éloignait bien le fer, le manganèse au contraire souillait encore la chaux, après avoir répété l'opération trois fois. Le procédé recommandé par M. Reitmair, l'emploi à deux reprises de la méthode Classen, n'est donc pas très exact.

1) Chemiker Zeitung 1892, n°. 80.

2) Quantitatieve Analyse 4e edit., 130.

M. Jones a proposé de précipiter le calcium à l'état de sulfate en solution alcoolique. En employant ce procédé pour l'analyse du phosphate nommé M. Holleman obtint un gypse contenant de même du fer et du manganèse, mais ce dernier métal en petite quantité.

En combinant les méthodes Classen et Jones l'auteur obtint enfin des résultats satisfaisants.

Pour les détails des expériences nous renvoyons le lecteur à l'original.

v. D.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

B.

Pages.

BEIJERINCK (M. W.). L'action à distance des solutions aqueuses sur la vapeur d'eau 59

BREMER (G. J. W.). Appareil pour l'extraction des gaz dissous dans l'eau 278

——, Bouteille destinée à puiser de l'eau d'une manière simple à une profondeur déterminée 284

BRULJN (C. A. LOBRY DE). L'hydroxylamine. 18

—— Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants 112

BUISMAN (H. J.) et LINGE (A. R. VAN). Contribution à la connaissance des phosphates de la Floride 286

D.

DEVENTER (CH. M. VAN) et STADT (H. J. VAN DE). Sur la théorie de la courbe de solubilité. 54

DORP (W. A. VAN) Voyez: HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN).

E.

EYKMAN (J. F.). Contributions à la connaissance de la réfraction moléculaire 309

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.). Le congrès international pour la réforme de la nomenclature en chimie organique. . . . 1

—— Sur les pentacétates de la glucose 106

H.

HAMBURGER (H. J.). Sur l'influence des alcalis et des acides

Pages.

sur la détermination de la pression osmotique au moyen des globules rouges du sang 61
HOLLEMAN (A. F.). Recherches sur les dinitrosacyles . . . 258
—— Dosage du calcium dans les phosphates Thomas. . . 313
HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN). L'acide orthocyanobenzoïque et sa formation par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure phtalyle. 84

L.

LEEUWEN (J. DOCTERS VAN). L'influence du soufre du gaz de houille sur le dosage du soufre par fusion 103
LINGE (A. R. VAN). Voyez: BUISMAN (H. J.) et LINGE (A. R. VAN).

M.

MAYER (A.). Etudes sur la fermentation lactique 157
MEYERS (J.). La constitution du clorure de chaux élucidée par la dissocation de ce composé 76

R.

RETGERS (J. W.). Sur la composition minéralogique et chimique du sable des dunes Néerlandaises 169
—— Contributions à la connaissance de l'isomorphisme XIII 290
—— Contributions à la connaissance de l'isomorphisme XIV 302
—— Contributions à la connaissance de l'isomorphisme XV 307
ROUFFAER (H. A.). Un produit obtenu par l'action du chlorure phtalique sur la trinitraniline 269

S.

SCHREINEMAKERS (F. A. H.). Sur l'équilibre entre l'iodure plombico-potassique et sa solution aqueuse 160
STADT (H. J. VAN DE). Voyez: DEVENTER (CH. M. VAN) et STADT (H. J. VAN DE).

W.

WOLTERING (M. P.). Sur l'origine et la méthode de recherche de l'aldéhyde dans l'alcool éthylique 51

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

N.B. Les sels, les éthers composés, les acides etc. sont classés d'après leur noms génériques, p. ex.: Azotate argentique, chlorure de phtalyle etc.

A.

Acide chlorhydrique. Solubilité de l'acide chlorhydrique gazeux dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. p. 129.

Acide orthocyanobenzoïque. L'acide orthocyanobenzoïque et sa formation par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle. S. Hoogewerff et W. A. Van Dorp. p. 84—102.

[Avant-propos, p. 84—91. Acide orthocyanobenzoïque, p. 91—94. Orthocyanobenzoate de potassium, p. 94. Orthocyanobenzoate d'ammonium, p. 94—95. Orthocyanobenzoate de baryum, p. 95. Orthocyanobenzoate d'argent, p. 95—96. Ether méthylique de l'acide orthocyanobenzoïque, p. 96. Ether éthylique de l'acide orthocyanobenzoïque, p. 97—98. Transformation de l'acide orthocyanobenzoïque en acide phtalamique, p. 98—99. Préparation de la combinaison $C_{16}H_{18}Az_4O_4S$, p. 99—100. Transformation de l'éther phtalique en phtaldiamide, p. 100—102.]

Acide phtalamique. Formation par la transformation de l'acide orthocyanobenzoïque. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 98—99.

Acides. Influence sur la détermination de la pression osmotique au moyen des globules rouges du sang. H. J. Hamburger. p. 61—75.

Acides monobasiques. Nomenclature adoptée par le congrès international. p. 6.

Alcalis. Influence sur la détermination de pression osmotique au moyen des globules rouges du sang. H. J. Hamburger. p. 61—75.

Alcool éthylique. Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants. C. A. Lobry de Bruyn. p. 112—156.

Alcool méthylique. Voyez: Alcool éthylique.

Alcools. Nomenclature adoptée par le congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 5.

Aldéhyde. Sur l'origine et la méthode de recherche de l'aldéhyde dans l'alcool éthylique. P. Woltering. p. 51—53.

Aldéhydes. Nomenclature adoptée par le Congrès international, A. P. N. Franchimont. p. 6.

Amigène. Terme adopté par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 8.

Amines. Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 8.

Ammoniaque. Solubilité de l'ammoniaque dans les alcools méthylique et éthylique, C. A. Lobry de Bruyn. p. 126—127.

—— Action sur le chlorure de phtalyle. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 84—91.

Amphibole. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 200—201; Analyse du groupe de l'amphibole id. p. 247—249.

Anthracène. Solubilité dans un mélange d'alcool méthylique et d'alcool éthylique à volumes égaux. C. A. Lobry de Bruyn. p. 156.

Apatite. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 199—200.

Augite. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 204—205.

Azoïques (Dérivés). Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 10.

Azotate ammonique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique anhydres et aqueux et dans un mélange des deux alcools à volumes égaux. Solubilité d'un mélange d'azotate et de bromure ammonique dans l'alcool méthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Azotate argentique. Solubilité dans un mélange à volumes égaux d'alcool éthylique et d'alcool méthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau. p. 156.

Azotate plombique. Solubilité dans un mélange à volumes égaux d'alcool méthylique et d'alcool éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Azotate sodique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique

anhydres et aqueux. Solubilité dans un mélange à volumes égaux des deux alcools. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

B.

Bétaines. Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 10.

Bioxyde de soufre. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. p. 128—129.

Bromure ammonique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique anhydres et aqueux et dans un mélange à volumes égaux des deux alcools. Solubilité d'un mélange de bromure ammonique et de bromure sodique dans l'alcool méthylique. Solubilité d'un mélange de bromure et d'azotate ammoniques dans l'alcool méthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

—— Forme cristalline. J. W. Retgers. p. 301.

Bromure barytique à 1 molécule d'eau. Formation. C. A. Lobry de Bruyn p. 144 et note 2 dans le tableau p. 156. Solubilité du sel anhydre et du sel à $2H_2O$ dans l'alcool méthylique. *id.* Tableau p. 156.

Bromure potassique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

—— Forme cristalline. J. W. Retgers. p. 299.

Bromure sodique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique et dans un mélange à volumes égaux des deux alcools. Solubilité d'un mélange de bromure sodique et de bromure ammonique dans l'alcool méthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

C.

Calcite. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 198—199. Analyse du groupe de la calcite. *id.* p. 245—247.

Calcium. Dosage du calcium dans les phosphates Thomas. A. F. Holleman. p. 313.

Carbonimide. Terme adopté par le Congrès international A. P. N. Franchimont. p. 10.

Cétones. Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 6.

Chimie organique. Nomenclature en chimie organique. A. P. N. Franchimont. p. 1—17.

Chlorhydrate d'hydroxylamine. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Chlorure ammonique. Solubilité dans les alcools méthylique et

éthylique anhydres et aqueux. C. A. Lobry de Bruyn. p. 147 et Tableau p. 156.

Chlorure ammonique. Forme cristalline. J. W. Retgers p. 300—301.

Chlorure barytique. Solubilité du sel anhydre et du sel à 2 H_2O dans l'alcool méthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Chlorure cadmique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Chlorure cuivrique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique C. A. Lobry de Bruyn. p. 126 et Tableau p. 156.

Chlorure de chaux. La constitution du chlorure de chaux élucidée par la dissociation de ce composé. J. Meyers. p. 76—83.

Chlorure de phtalyle. Formation de l'acide orthocyanobenzoïque par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 84—91.

—— Un produit obtenu par l'action du chlorure phtalique sur la trinitraniline. H. A. Rouffaer. p. 275—277.

Chlorure mercurique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. p. 124—125 et Tableau p. 156.

Chlorure potassique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

—— Forme cristalline. J. W. Retgers. p. 298—299.

Chlorure sodique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. p. 147 et Tableau p. 156.

—— Forme cristalline. J. W. Retgers. p. 297—298.

Chlorure strontique. Solubilité du sel à 6 H_2O dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Chromate sodique. Solubilité dans les alcopls méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Congrès international. Le Congrès international pour la réforme de la nomenclature en chimie organique. A. P. N. Franchimont. p. 1—17.

Cordiérite. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 197.

Corindon. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises J. W. Retgers. p. 175, 213—214.

Cristaux mixtes. Sur les anomalies dans les cristaux mixtes. J. W. Retgers. p. 302—306.

Cyanure potassique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Cyanure mercurique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

D.

Dihydrazone. Terme adopté par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 11.

Dinitrobenzènes. 1.2; 1.3; 1.4. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Dinitrophénol. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Dinitrosacyles. Recherches sur les dinitrosacyles. A. F. Holleman. p. 258—274.

[Action des amines et de l'ammoniaque sur les dinitrosacyles. Analogie entre les dinitrosacyles et l'acide fulminique, p. 258—259. Préparation du diphényldinitrosacyle, p. 259. Examen cristallographique du diphényldinitrosacyle par F. J. P. van Calker, p. 260—261. Action de l'aniline sur le diphényldinitrosacyle, p. 261—264. Composés analogues, p. 264—266. Action des amines secondaires sur les dinitrosacyles, p. 266. Etude de la combinaison $C_{15}H_{11}Az_3O_2$ fondant à 205° C., p. 266—269. Action de l'ammoniaque aqueux à haute température sur le diphényldinitrosacyle, p. 270—271. Examen comparatif du sel d'or double (X) obtenu de la manière décrite et du chlorhydrate auro-guanidique (G.) par F. J. P. van Calker, p. 271—273. Comparaison des propriétés chimiques du mercure fulminant et du diphényldinitrosacyle, p. 273—274.]

Diphényl. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Disthène. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 213.

Diurée. Terme adopté par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 9.

Diurélides. Terme adopté par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 9.

E.

Eau. Appareil pour l'extraction des gaz dissous dans l'eau. G. J. W. Bremer. p. 278—283.

—— Bouteille destinée à puiser de l'eau d'une manière simple à une profondeur déterminée. *idem* p. 284—285.

Epidote. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises, J. W. Retgers. p. 175, 206—208.

Ethers isocyaniques. Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 10.
Ethers oxydes. Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 5.

F.

Feldspath. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 184.
Fermentation lactique. Etudes sur la fermentation lactique. A. Mayer. p. 157—160.
Fer titané. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175—221, 251—254.
Fibrolithe. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 209.
Fonctions. Nomenclature proposée pas le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 5.

G.

Gaz. Appareil pour l'extraction des gaz dissous dans l'eau. G. J. W. Bremer. p. 278—283.
Gaz de houille. L'influence du soufre du gaz de houille sur le dosage du soufre par fusion. J. Docters van Leeuwen. p. 103—105.
Glaucophane. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 202—203.
Globules rouges du sang. Voyez: *Pression osmotique.*
Glucose. Sur les pentacétates de glucose. A. P. N. Franchimont. p. 106—111.
Grenat. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 210—212. Analyse du groupe du grenat. *id.* p. 249—251.

H.

Hornblende. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 201.
Hydrocarbures. Nomenclature proposée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 2.
Hydrazines. Nomenclature proposée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 11.
Hydrazones. Nomenclature proposée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 11.

Hydroxylamine. Sur l'hydroxylamine I. C. A. Lobry de Bruyn. p. 18—50.
[Préparation, p. 18—22. Propriétés physiques, p. 23—24. Dosage, p. 25—26. Poids moléculaire, p. 26. Hygroscopicité, stabilité, p. 26. Attaque du verre par l'hydroxylamine, p. 27. Explosivité, p. 28. Solubilité dans divers liquides, p. 29—30. Action de divers corps sur l'hydroxylamine, p. 36—37. Ressemblance de l'hydroxylamine et de l'eau au point de vue chimique, p. 37—38. Propriétés dissolvantes, p. 38—43. Constitution, pouvoir réducteur, action des alcalis, p. 42—49].
Hypersthène. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175—205.

I.

Imigène. Terme proposé par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 8.
Imines. Terme proposé par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 8.
Iodure ammonique. Forme cristalline, J. W. Retgers. p. 301—302.
Iodure mercurique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.
Iodure plombico-potassique. Sur l'équilibre entre l'iodure plombico-potassique et sa solution aqueuse. F. A. H. Schreinemakers. p. 160—168.
Iodure potasique. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique anhydres et aqueux, C. A. Lobry de Bruyn. p. 147. et Tableau p. 156.
—— Forme cristalline. J. W. Retgers. p. 299.
Iodure sodique. Solubilité dans les alcools methylique et éthylique C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.
Isomorphisme. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme. J. W. Retgers. p. 290—302, 302—309.
XIII. L'influence, exercée par les substances étrangères dissoutes sur la forme, la pureté et la grosseur des cristaux qui se séparent. p. 290—302.
XIV. Sur les anomalies dans la formation de cristaux mixtes. p. 302—306.
XV. Sur la place occupée par le tellure dans le système périodique. p. 307—309.

L.

Lactones. Nomenclature adoptée par le Congrès international A. P. N. Franchimont. p. 7.

M.

Magnétite. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 219—221, 251—254.

Mercaptane. Terme abandonné par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 5.

Microcline. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 195—196.

N.

Napthaline. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Nitriles. Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 10.

Nomenclature. Le Congrès international pour la réforme de la nomenclature en chimie organique. A. P. N. Franchimont. p. 1—17.

O.

Olivine. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 209—210.

Orthocyanobenzoates potassique, ammonique, barytique, argentique, méthylique et éthylique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 94—98.

Orthose. Mineral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 194—195. Analyse du groupe de l'orthose. *id.* p. 244—245.

Ossazone. Terme rejeté par le congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 11.

P.

Pentacétates. Sur les pentacétates de glycose. A. P. N. Franchimont. p. 106—111.

Phénols. Nomenclature proposée par le Congrès international A. P. N. Franchimont. p. 5.

Phosphates. Contribution à la connaissance des phosphates de la Floride. H. J. Buisman et A. R. van Linge. p. 286—289.

Phosphates Thomas. Dosage du calcium dans les phosphates Thomas. A. F. Holleman. p. 313—314.

Phtalate méthylique. Transformation en phtaldiamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 100—102.

Phtaldiamide. Formation par l'action de l'ammoniaque sur le phtalate

diéthylique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 100—102.

Plagioclase. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 196—197.

Pression osmotique. Sur l'influence des alcalis et des acides sur la détermination de la pression osmotique au moyen des globules rouges du sang. H. J. Hamburger. p. 61—75.

[A. Influence du bioxyde de carbone sur les globules rouges du sang, p. 61—63. B. Sur l'influence des acides sulfurique et chlorhydrique sur les globules rouges du sang, p. 63—66. C. Influence d'alcali sur les globules rouges du sang, p. 66—67. D. Les modifications effectuées dans les globules rouges du sang sous l'influence de la potasse peuvent-elles être supprimées par de l'acide et réciproquement? p. 67—69. E. Détermination de la force attractive pour l'eau (tension osmotique) de liquides alcalins et acides, p. 69—74. Resumé, p. p. 74—75]

Pyroxène. (Voyez: Augite et Hypersthène.) Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers, p. 175. Analyse du groupe du pyroxène. *id.* p. 149.

Q.

Quarz. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 196—198.

R.

Radicaux. Nomenclature des radicaux organiques adoptée par le Congrès international A. P. N. Franchimont. p. 11—12.

Réfraction moléculaire. Contributions à la connaissance de la réfraction moléculaire. J. F. Eijkman. p. 309—313.

Rutile. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 215—217, 251—254.

S.

Sable. Sur la composition minéralogique et chimique du sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 169—257.

(§ 1. *Introduction.* p. 169—176. § 2. *Méthodes de recherche.* p. 176—193. § 3. Description des minéraux. p. 194—222. [Feldspath, p. 194. Orthose, p. 194—195. Microcline, p. 195—196. Plagioclase, p. 196—197. Cordiérite, p. 197. Quartz, p. 196—198. Calcite, p. 198—199. Apatite, p. 199—200. Amphibole, p. 200—201. Hornblende, p. 201. Glaucophane, p. 202—203. Tourmaline, p.

203—204. Augite, p. 204—205. Hypersthène, p. 205. Epidote, p. 206—208. Titanite, p. 208. Sillimanite (Fibrolithe), p. 208—209. Olivine, p. 209—210. Grenat, p. 210—212. Staurotide, p. 212. Distbène, p. 213. Corindon, p. 213—214. Spinelle, p. 214—215. Rutile, p. 215—217. Zircon, p. 217—219. Magnétite, p. 219—221. Fer titané, p. 221—222]. § 4. Remarques sur une analyse chimique du sable des dunes, p. 222—244. [Avant-propos, p. 222—226. 1°. La potasse, p. 226. 2°. Le quartz, p. 226—228. 3°. L'acide phosphorique, p. 228—229. 4°. Le carbonate calcique, p. 229—230. 5°. Le groupe de l'amphibole, du pyroxène et du grenat, p. 230—236. 6°. L'acide titanique, p. 237—241. 7°. La zircone, p. 241—243. 8°. Le mineral de fer, p. 243—246]. Résultats des analyses, p. 244—257. [Groupe de l'orthose, p. 244—245. Groupe du quartz., p. 245. Groupe de la calcite, p. 245—247. Groupe de l'amphibole, p. 247—249. Groupe du pyroxène, p. 249. Groupe du grenat, p. 249—251. Groupe du rutile, du zircon et du minerai de fer, p. 251—254.] Tableau complet des analyses executées, p. 254 —256).

Série aromatique. Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 13.

Sillimanite. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 209.

Solubilité. Sur la théorie de la courbe de solubilité. Ch. M. van Deventer et H. J. van de Stadt. p. 54—59.

Solution aqueuses. L'action à distance des solutions aqueuses sur la vapeur d'eau. M. W. Beyerinck. p. 59—60.

Soufre. L'influence du soufre du gaz de houille sur le dosage du soufre par fusion. J. Docters van Leeuwen. p. 103—105.

—— Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Spinelle. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175. 214—215.

Staurolide. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 212.

Sucre de canne. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Sucre de lait. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Sulfate cobalteux. Combinaison du sulfate cobalteux avec 2 mol. de CH_4O. C. A. Lobry de Bruyn. p. 130. Solubilité du sel anhydre et du sel à 7 H_2O dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Sulfate cuivrique. Sulfate cuivrique à 3 mol. de H_2O, formation. C. A. Lobry de Bruyn. p. 132, 140. Solubilité du sel

anhydre et du sel à 5 H_2O dans les alcools méthylique et éthylique. *id.* Tableau p. 156.

Sulfate ferreux. Solubilité du sel à 7 H_2O dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

Sulfate magnésique. Combinaison avec l'alcool méthylique. C. A. Lobry de Bruyn. p. 130—131. Solubilité du sel à 7 H_2O dans les alcools méthylique et éthylique. *id.* Tableau p. 156. Combinaison du sulfate magnésique avec 3 mol. d'eau et 3 mol. d'alcool méthylique. *id.* p. 141.

Sulfate nickeleux. Sulfate nickeleux à 5 mol. de H_2O, formation. C. A. Lobry de Bruyn, p. 132. Solubilité du sel anhydre et des sels à 6 et à 7 H_2O dans les alcools méthylique et éthylique. *id.* Tableau p. 156. Combinaison du sulfate nickeleux avec 3 mol. de H_2O et 3 mol. de CH_4O. *id.* p. 141.

Sulfate zincique. Combinaison avec l'alcool méthylique. C. A. Lobry de Bruyn. p. 130. Solubilité du sel à 7 H_2O dans l'alcool méthylique. *id.* Tableau p. 156.

Sulfocyanates. Terme rejeté par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 10.

Sulfones. Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 6.

Sulfures. Nomenclature adoptée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 6.

T.

Tellure. Sur la place occupée par le tellure dans le système périodique. J. W. Retgers. p. 307—309.

Thiocyanates. Terme adopté par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 10.

Thiol. Terme adopté par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 5, 7.

Titanite. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 208.

Tourmaline. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. 175, 203—204.

Trinitraniline. Produit obtenu par l'action du chlorure phtalique sur la trinitraniline. H. A Rouffaer. p. 275—277.

Trinitrobenzènes. 1. 2. 4 et 1. 3. 5. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.

U.

Uramique. Désinence rejetée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 9.

Urée. Solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. C. A. Lobry de Bruyn. Tableau p. 156.
Urique. Désinence rejetée par le Congrès international. A. P. N. Franchimont. p. 9.

V.

Vapeur d'eau. L'action à distance des solutions aqueuses sur la vapeur d'eau. M. W. Beyerinck. p. 59—60.

Z.

Zircon. Minéral paraissant dans le sable des dunes Néerlandaises. J. W. Retgers. p. 175, 217—219, 251—254.